

# THÈSE

Pour obtenir le grade de  
Docteur

**Délivré par l'UNIVERSITE MONTPELLIER 2**

Préparée au sein de l'école doctorale 459 – Sciences  
Chimiques Balard  
Et de l'unité de recherche 5635 – Institut Européen des  
Membranes

**Spécialité : Physico-chimie des Matériaux**

**Présentée par Matthieu J. Lépinay**

**Impact des chimies de nettoyage et des  
traitements plasma sur les matériaux  
diélectriques à basse permittivité**

Soutenue le 23/10/2014 devant le jury composé de

M. André AYRAL, Professeur, Université Montpellier 2 – IEM	Directeur de thèse
M. Vincent ROUESSAC, Chargé de Recherche, CNRS – IEM	Co-directeur de thèse
Mme Lucile BROUSSOUS, Ingénieur de recherche, STMicroelectronics Crolles	Co-encadrant Industriel
M. Christophe LICITRA, Ingénieur de recherche, CEA-LETI Grenoble	Co-encadrant CEA-LETI
M. Renaud DENOYEL, Professeur, Université d'Aix-Marseille – MADIREL	Rapporteur
M. Vincent JOUSSEAUME, Ingénieur de recherche, CEA-LETI Grenoble	Rapporteur
M. Jean-Marc FRIGERIO, Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Paris	Examineur
M. Bruno BOURY, Professeur, Université Montpellier 2	Président
M. François BERTIN, Ingénieur de recherche, CEA-LETI Grenoble	Invité
M. Benoît COASNE, Chargé de Recherche Département mixte CNRS-MIT, Boston	Invité



Cette thèse a été effectuée dans le cadre de la convention CIFRE N° 1169/2010 entre l'Institut Européen des Membranes<sup>1</sup>, la société STMicroelectronics<sup>2</sup> et le Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Information du Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives (CEA-LETI)<sup>3</sup>.

Certains travaux de caractérisation ont été réalisés sur d'autres sites, selon la disponibilité géographique des techniques. Les mesures de RMN du solide ont été effectuées en collaboration avec l'Institut Nanosciences et Cryogénie (INAC)<sup>4</sup>. Les expériences d'annihilation de positrons ont été effectuées à l'Institut pour la Recherche Nucléaire et l'Energie Nucléaire (INRNE) de l'Académie Bulgare des Sciences<sup>5</sup>, la diffusion de rayons X sur la ligne BM02–D2AM de l'Installation Européenne de Rayonnement Synchrotron (ESRF)<sup>6</sup> sur un créneau de 48 h, et la réflectométrie de neutrons sur le réflectomètre FIGARO à l'Institut Laue-Langevin (ILL)<sup>7</sup>.

La modélisation moléculaire a été réalisée au Massachusetts Institute of Technology (MIT) au sein du laboratoire mixte CNRS-MIT « Science multi-échelle des matériaux pour l'énergie et l'environnement »<sup>8</sup>, dans le cadre des projets Labex ICoME2 (ANR-11-LABX-0053) et A\*MIDEX (ANR-11-IDEX-0001-02), du programme français "Investissements d'Avenir", administré par l'Agence Nationale pour la Recherche.

---

<sup>1</sup> Insitut Européen des Membranes, CNRS/ENSCM/UM2, 2 place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5, France.

<sup>2</sup> STMicroelectronics, 850 rue Jean Monnet, 38926 Crolles cedex, France.

<sup>3</sup> CEA, LETI, MINATEC Campus, 17 Rue des Martyrs, F-38054 Grenoble, France.

<sup>4</sup> Laboratoire de Chimie Inorganique et Biologique, UMR-E 3 CEA-UJF, INAC, CEA, 17 rue des martyrs, 38054, Grenoble, Cedex 09, France

<sup>5</sup> Positron Spectroscopy Laboratory, INRNE-BAS, 72 Tzarigradsko chaussee, Blvd., 1784 Sofia, Bulgaria.

<sup>6</sup> ESRF-The European Synchrotron, 71, Avenue des Martyrs, Grenoble, France.

<sup>7</sup> Institut Laue-Langevin, 71 avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France.

<sup>8</sup> Multiscale Materials Science for Energy and Environment, UMI 3466 CNRS-MIT, 77 Massachusetts Avenue, Cambridge, MA, USA





*« Tandis que nous nous battons avec le temps qui passe, celui qu'il faut gagner,  
nos véhicules, nos avions, nos ordinateurs nous font oublier que  
ce n'est pas le temps qui passe mais nous qui passons. »*

Pierre Rabhi, *Graines de possible*, 2005

## Remerciements

Malgré l'ambition de ce manuscrit de permettre à son auteur l'obtention d'un diplôme, ces quelques lignes de remerciements sont les seules qui soient le fruit de mon travail personnel seulement. En effet le doctorat est un travail individuel, mais surtout une formation du doctorant au(x) monde(s) de la recherche. J'ai donc de nombreuses personnes à remercier pour m'avoir permis d'apprendre les métiers de la recherche, et de pouvoir prétendre au titre de docteur.

L'ordre anti-chronologique permet de commencer par la validation extérieure de mon travail de thèse. Je remercie donc MM. Renaud Denoyel et Vincent Jousseau d'avoir accepté d'être rapporteurs de mon manuscrit, et MM. Bruno Boury et Jean-Marc Frigerio de faire partie du jury en tant qu'examineurs.

Mes remerciements vont ensuite à ceux qui m'ont permis d'effectuer ce travail, à savoir mes (nombreux) encadrants. Mes directeurs de thèse à l'IEM André Ayrat et Vincent Rouessac, qui ont toujours écouté mes questions ou hypothèses, et m'ont poussé à les approfondir en m'appuyant sur la littérature et l'expérience. Mes encadrants à STMicroelectronics Mickaël Grosjean, puis Lucile Broussous et Kristell Courouble, qui étaient toujours disponibles pour m'aider malgré le rythme industriel sur le site de Crolles. Au CEA-LETI, merci à Christophe Licitra pour ses conseils et sa bonne humeur, et à François Bertin pour les discussions sur les techniques de caractérisation (même exotiques). Un dernier formateur en la personne de Benoît Coasne m'a fait l'honneur de se joindre à cette équipe pour me faire découvrir les « expériences numériques » en modélisation moléculaire, merci à Sam Adams et lui pour les discussions scientifiques très enrichissantes. La bonne humeur de toutes ces personnes pendant les réunions, leur énergie pour faire avancer le travail et leur disponibilité en tout temps ont permis pour moi une atmosphère de travail idéale.

Par ordre géographique ensuite, à STMicroelectronics à Crolles, je remercie Didier Levy, puis Christophe Verove, de m'avoir intégré dans leur équipe de R&D. Merci à Stéphane Zoll, Carole Maurice, Philippe Garnier, Vincent Joseph, Clément Gaumer et Côme de Buttet, pour votre aide sur les machines de WET et la bonne ambiance sur le site et au Chardon. Merci aux voisins de TT Maud Bidaud, David Barge, Patrick Maury, Clément Pribat, Vincent Mazocchi, Yves Campidelli, Denis Pellissier-Tanon et Virginie Beugin pour les discussions au café sur la science, le ski, les champignons, l'immobilier, les noix de l'Isère, le syndicalisme, et le Nord. Merci à Grégory Imbert pour les nombreuses manip et discussions sur les low-k, à Yannick Le-Friec, Damien Jeanjean, Philippe Brun et Fanny Bailly des équipes DIEL, ETCH, METAL et CMP, pour votre aide précieuse pour la fabrication des échantillons. Merci aux 'anciens' précaires, thésards ou stagiaires, Alex Giraud, Zahra Ait Fqir Ali, Bilel Saidi, Ardem 'HKPD' Kechichian, Julien 'des terres mi-froides' Ferrand, Mathieu 'Sheldon' Foucaud, et courage aux 'nouveaux' Benjamin Vianne, Thomas Sednaoui et Christophe Virgilio, Julie, Florentin, Mathias, Victorien et Maxime.

A Grenoble, au CEA, merci à Névine Rochat pour ses explications de l'infrarouge dans la bonne humeur, à Olivier Renaud pour les expériences d'XPS, à Maxime Darnon pour les discussions sur les

plasmas et les low-k, à Jumana Boussey pour l'angle de goutte, à Martin Kogelschatz pour l'AFM, et à Michel Bardet et Daniel Lee pour leur expertise de la RMN. Merci aussi aux doctorants Paul Risterucci, Riccardo Scarazzini, Mathieu Vigoroux, Romain Hurand, Florent Domengie et Florian Chave pour les journées de travail et les soirées de détente. A l'ILL, merci à Robert "Bob" Cubitt, Jérôme Beaucour, et Jaime Segura-Ruiz pour leur collaboration aux expériences de réflectométrie de neutrons. A l'ESRF, merci à Mireille Maret pour ses explications sur le GISAXS et les expériences sur la ligne D2AM.

À Boston, merci à Ludovic, François, Colin et Kerstin de l'équipe de recherche en « MultiScale Materials Science » pour leur accueil dans le groupe de travail, et à Ryan Dosomu-Johnson pour la colocation et les explications sur les neurosciences pendant nos (rares) moments libres (ou forcés) en commun.

À Sofia et à Lyon, un grand благодаря (merci) à Nikolay Djourellov, Hristo Marinov et Patrick Nédélec pour leurs explications des positrons et des positroniums.

À Montpellier, je remercie les membres de l'IEM pour leur accueil, Arie van der Lee pour son expertise des rayons X, Romain Coustel, Anthony Grunenwald, Joelle Bassil et Mathias Haacke pour la bonne ambiance dans les bureaux. À l'UM2, merci à Jurek "Jerzy" Zajac pour les discussions enrichissantes sur l'adsorption.

Dans le reste du monde, à Albany merci à Yann Mignot et Yannick Loquet pour la visite du site de recherche, merci à Tyler Elko-Hansen, Stefan Schultz et Nicole Ahner pour les comparaisons culturelles franco-américano-germaniques sur les low-k et la fabrication de la bière.

Merci à ceux qui étaient extérieurs au travail de recherche, mais m'ont beaucoup apporté pendant mes études, dans le désordre : Gui et Mag, Marine Marins, Cyril Schumi, Lily Elicia, Stan Ouch, Jérôme Jégé, Jean-Mayeul Tasss, Marine Lamomie, Fix Curby, Blanquette Pops, Samuel Taz, Mat Zablat, Yannick Patatalo, Aude Petrichor, Alexander Sacha, Floréal Flop, Jo et Eddy Damblar, Arnaud Badbeat, Fabien Fab, Yoann Yoda, Albert Cycliste, Simon Somon et Greg Malouin, Chris Tof, Gaby et Doudou, Sandra et Réno, et enfin Friedlieb Ferdinand Runge, Pierre-Jean Robiquet, Pierre-Joseph Pelletier et Joseph-Bienaimé Caventou pour leurs travaux qui continuent de stimuler la recherche.

Enfin je remercie ceux qui m'ont permis de grandir puis d'étudier, mes parents Pascal et Isabelle, ainsi que ma sœur Fanny et son mari Micky d'avoir agrandi la famille avec Jade, et à Elody de me soutenir, et de me supporter, depuis toutes ces années.

# Table des matières

<b>Introduction.....</b>	<b>10</b>
<b>Partie A – Etat de l’art.....</b>	<b>13</b>
<b>I. Circuits intégrés et matériaux low-<i>k</i> .....</b>	<b>14</b>
I.1. Fonctionnement d’un circuit intégré et matériaux diélectriques .....	14
I.2. Intégration des low- <i>k</i> pour le nœud 28 nm.....	17
I.3. Protection et restauration des matériaux low- <i>k</i> .....	24
<b>II. Caractérisation de la porosité des couches minces .....</b>	<b>28</b>
II.1. Principales techniques utilisables sur des films minces .....	28
II.2. Scatterométrie et caractérisation de couches architecturées.....	41
<b>III. Modélisation de l’adsorption.....</b>	<b>42</b>
III.1. Thermodynamique de l’adsorption .....	42
III.2. Mécanique statistique .....	44
III.3. Modélisation moléculaire .....	45
<b>Partie B – Méthodes et techniques de expérimentales.....</b>	<b>49</b>
<b>IV. Matériaux et procédés de fabrication des interconnexions .....</b>	<b>50</b>
IV.1. Fabrication des échantillons.....	50
IV.2. Chimies de nettoyages, traitements par plasma et polissage mécano-chimique.....	51
IV.3. Restauration.....	53
<b>V. Techniques de caractérisation et conditions expérimentales.....</b>	<b>55</b>
V.1. Analyse chimique et structurale.....	55
V.2. Analyse microstructurale .....	63
V.3. Modélisation moléculaire de l’adsorption .....	67

<b>Partie C – Résultats et discussion.....</b>	<b>71</b>
<b>VI. Analyse chimique et structurale .....</b>	<b>72</b>
VI.1. Matériau de référence.....	72
VI.2. Modifications du matériau.....	80
VI.3. Conclusions sur les modifications chimiques et structurales .....	92
<b>VII. Analyse microstructurale.....</b>	<b>94</b>
VII.1. Modélisation de l’adsorption de solvants sur silices fonctionnalisées .....	94
VII.2. Masse volumique des couches et porosité .....	109
VII.3. Connectivité des pores et effets de surface .....	124
VII.4. Conclusion générale sur l’analyse microstructurale .....	132
VII.5. Caractérisation microstructurale des couches architecturées .....	133
<b>VIII. Bilan sur l’endommagement et restauration du matériau .....</b>	<b>139</b>
VIII.1. Endommagement par les traitements plasma et les nettoyages par voie chimique.....	139
VIII.2. Restauration du matériau .....	141
VIII.3. Mesures de constantes diélectriques .....	146
VIII.4. Bilan sur la restauration des matériaux .....	148
<b>Conclusions et perspectives.....</b>	<b>149</b>
<b>Références .....</b>	<b>153</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>165</b>
Annexe 1. Expériences RMN CPMAS semi-quantitatives .....	165
Annexe 2. Potentiels d’interaction utilisés en modélisation moléculaire.....	168
Annexe 3. Angle de goutte et enveloppes de mouillabilité.....	170
Annexe 4. Expériences numériques d’adsorption dans les micropores.....	172

## Introduction

La microélectronique fait aujourd'hui partie de notre vie de tous les jours, et son utilisation a transformé en profondeur de nombreux domaines d'activité. La communication entre les gens a été facilitée, avec l'apparition de l'informatique et de la téléphonie mobile. Les transports ont été rendus plus sûrs et plus efficaces (anti blocage des roues, distribution de carburant au moteur, avions). Dans le domaine de la recherche, la communication et le traitement de données ont été grandement améliorés par l'utilisation d'ordinateurs. Même la finance a été transformée, avec l'apparition récente des transactions à haute fréquence (*HFT*) autour de 2005 (des algorithmes effectuant les opérations boursières à partir d'une base de données des transactions passées, bien plus rapidement que des humains (113  $\mu$ s en 2011 [1])).

Les progrès du secteur de la microélectronique reposent sur la miniaturisation régulière des circuits, puisque la performance des puces augmente avec le nombre de transistors. Ceci a permis le développement de calculateurs, d'ordinateurs, puis de tablettes de plus en plus efficaces (puissance de calcul) et autonomes (faible consommation énergétique). Aujourd'hui, la réduction de la taille des circuits et des autres composants électroniques permet la fabrication de nombreux objets « connectés », qui peuvent échanger de l'information. Ils peuvent intégrer différents capteurs (biométriques, de température ou d'hygrométrie...), et la connexion se fait grâce à une antenne d'identification radiofréquence, *RFID* [2]. Cette puce permet d'ajouter des fonctionnalités aux objets d'utilisation courante, par exemple de suivre l'état physiologique d'un sportif ou d'un malade grâce à un simple bracelet [3]. On observe aujourd'hui l'apparition des premiers implants subdermiques connectés dans le milieu du *biohacking* [4]. Ce suivi continu des « performances » ajoute par ailleurs de nouvelles questions sur la quantification de l'être humain (ou *quantified self* [5]) au débat actuel sur la confidentialité de l'information et les limites de la vie privée.

La miniaturisation des circuits intégrés est régulière depuis les années 1970, et suit la conjecture de Moore [6], proposée après cinq ans de développement de la microélectronique, selon laquelle « la complexité des circuits intégrés doublera tous les ans à coût constant ». Moore modifie ensuite sa prédiction pour « tous les deux ans » [7]. Dans les années 2000, après que la densité de transistor a doublé tous les 1,96 ans en moyenne entre 1971 et 2001, cette conjecture est devenue une loi dans la gestion des entreprises du domaine microélectronique. En effet, ce développement permet d'augmenter régulièrement les capacités de calcul à surface égale, et donc de causer une obsolescence rapide des dispositifs. Un groupe international composé d'industriels et d'experts donne chaque année des préconisations (la feuille de route technologique internationale pour les semi-conducteurs, *ITRS*) pour atteindre les dimensions voulues par la loi de Moore « pour l'évaluation des technologies et sans égard aux considérations commerciales » [8]. Aujourd'hui, les plus petites dimensions des circuits intégrés en phase de développement sont de l'ordre de 10 nm, et on se heurte à des effets physiques de plus en plus complexes. Les performances des puces augmentent toujours selon la droite de Moore, en multipliant le nombre de puces en parallèle et en

omettant le critère de surface constante, ou en empilant des puces (approche dite « 3D » ou “*more than Moore*”). La recherche et le développement nécessitent des moyens de plus en plus importants (une salle blanche de production à l'état de l'art est évaluée à 10 milliards de dollars). Les entreprises sont donc contraintes de mutualiser les dépenses de R&D pour pouvoir accéder à ce marché de 300 milliards de dollars annuels (le double de celui du blé pendant cette thèse [9]). Cette stratégie est aussi celle mise en œuvre par STMicroelectronics depuis plusieurs années, avec l'alliance Freescale-NXP entre 2005 et 2008, puis par son engagement dans le consortium R&D « IBM » depuis 2010.

Pendant longtemps, c'était la miniaturisation des transistors qui limitait la performance des circuits intégrés. Mais l'augmentation de la densité de transistors entraîne aussi une augmentation du nombre d'interconnexions. A la différence d'un circuit électronique classique, où une piste de cuivre relie les composants qui y sont soudés, les interconnexions des circuits intégrés sont entrecroisées sur plusieurs niveaux. Du fait de la réduction des dimensions des transistors, les distances interlignes diminuent, et on observe l'apparition de phénomènes de diaphonie (bruit, ou *cross-talk*) et l'augmentation du temps  $\tau$  de propagation du signal. La diaphonie est une perturbation du signal dans une ligne par le passage d'un signal dans les lignes qui l'entourent. Ainsi, les performances amenées par la miniaturisation des transistors sont limitées par la baisse de qualité du signal et son temps de propagation dans le circuit. Ces grandeurs sont liées à la valeur de constante diélectrique ( $k$ ) du matériau isolant (ou diélectrique), ainsi qu'à la conductivité du métal. C'est pourquoi le cuivre a remplacé l'aluminium dans le procédé de fabrication. Ceci a posé un problème technique majeur, car le cuivre ne peut pas être gravé aussi facilement que l'aluminium, qui formait des composés volatils avec les plasmas de gravure.

Le procédé d'intégration a donc été renversé, et c'est le diélectrique qui est déposé, puis gravé afin de dessiner le motif des lignes, qui sont alors remplies de cuivre. Afin d'éviter la diffusion du cuivre dans le matériau, ce qui poserait des problèmes de court-circuit, un dépôt « barrière » est nécessaire entre la gravure du diélectrique et le remplissage par le cuivre. Mais avant ce dépôt barrière, le matériau low- $k$  gravé est exposé aux chimies de nettoyage et à l'atmosphère de la salle blanche. Et la porosité ouverte permet l'adsorption d'espèces dans le réseau poreux, néfaste pour les propriétés diélectriques.

Le matériau diélectrique a également évolué, et l'oxyde de silicium (ou silice) a été progressivement remplacé par des matériaux organosiliciques (hybrides organiques/inorganiques). Enfin, les matériaux poreux, plus isolants grâce à la présence d'air, ont été introduits pour le nœud technologique 45 nm. Ces matériaux posent de nouvelles problématiques pour l'intégration, comme celle des propriétés mécaniques. Avec l'inclusion de la porosité, celles-ci peuvent ne pas être suffisantes pour l'encapsulation de la puce, durant laquelle les contraintes provoquent des délaminations des interconnexions [10, 11]. Ceci a été résolu en appliquant un gradient de densité entre l'interface et le cœur de la couche, afin de garder une interface solide et des propriétés diélectriques correctes [12]. Les matériaux poreux sont également plus sensibles au procédé d'intégration. En particulier, la gravure des motifs des lignes par plasma d'ions réactifs provoque un endommagement à la surface du matériau. Le nettoyage par voie chimique, qui permet de retirer les résidus de gravure et de préparer la surface pour le dépôt barrière, peut également diffuser et réagir dans les pores. Cette « surface modifiée » constitue une proportion de plus en plus importante avec la diminution des dimensions interlignes. Il est donc nécessaire de caractériser précisément, et de limiter ces modifications du matériau, afin de pouvoir continuer à réduire les dimensions des circuits.

Ce travail de thèse porte sur l'impact des modifications des matériaux low-k par les plasmas de gravure et les chimies de nettoyage, et leur influence sur la diffusion d'espèces dans le réseau poreux. Il s'agit donc dans un premier temps de quantifier l'endommagement des matériaux, et donc d'utiliser ou de développer des techniques de caractérisation de couches minces. Dans un second temps, il est nécessaire comprendre les phénomènes régissant l'adsorption d'espèces dans le réseau poreux. Enfin, l'objectif sous-jacent est de proposer des solutions technologiques pour limiter l'endommagement, et/ou restaurer les propriétés diélectriques.

Ce manuscrit est présenté en trois grandes parties, subdivisées en un total de huit chapitres. Dans la partie A nous présenterons les connaissances sur l'endommagement des matériaux low-k au début de cette thèse. Le 1<sup>er</sup> chapitre porte sur le contexte et l'évolution des matériaux, et les problématiques étudiées seront approfondies. L'état de l'art des procédés développés pour protéger et restaurer ces matériaux pendant leur intégration y seront également décrits. Une revue des techniques permettant la caractérisation de la porosité dans les couches minces sera l'objet d'un 2<sup>nd</sup> chapitre. Ceci permettra de mettre en lumière les insuffisances ou les approximations utilisées pour l'extraction de différents paramètres comme la porosité accessible et la taille des pores. Le 3<sup>ème</sup> chapitre exposera les principes de thermodynamique et de physique statistique utilisés pour la modélisation moléculaire de l'adsorption de gaz sur des surfaces de silice.

Dans la partie B, nous décrirons les techniques et matériaux utilisés, afin de permettre la poursuite des travaux dans des conditions reproductibles. Dans le 4<sup>ème</sup> chapitre nous donnerons les conditions de fabrication des couches diélectriques, et les traitements par plasma et par chimies de nettoyage seront récapitulés. Les conditions expérimentales des essais de restauration effectués seront également notées. Le 5<sup>ème</sup> chapitre traitera des techniques de caractérisation physico-chimiques utilisées, pour l'étude de la structure, de la composition, et de la microstructure de couches minces. Les systèmes modélisés et l'exploitation des résultats de modélisation moléculaire sont également donnés.

La partie C présentera les résultats obtenus, ainsi que leur discussion. Le 6<sup>ème</sup> chapitre sera centré sur l'analyse chimique et structurale du matériau avant et après traitement par plasma et chimies de nettoyage. Différentes techniques spectroscopiques d'analyse structurale (dans les domaines infrarouge, visible ou ultraviolet), ainsi que d'analyse chimique (spectroscopie de masse) seront utilisées afin de décrire les caractéristiques des matériaux. Le 7<sup>ème</sup> chapitre donnera les résultats d'analyse microstructurale, afin de comprendre l'impact des procédés à l'échelle nanométrique. Un intérêt particulier sera porté aux modifications du réseau poreux, en lien avec la diffusion d'espèces. Une étude de modélisation moléculaire de l'adsorption qui permettra de comprendre l'affinité entre différentes espèces et le matériau de référence ou modifié sera donc présentée. Les effets de la densité et de la porosité seront mesurés par réflectométrie et diffusion de rayons X en incidence rasante. Enfin la connectivité des pores et les effets de surface seront étudiés par adsorption de gaz et par annihilation de positrons. La discussion se terminera sur la caractérisation de couches minces structurées (motifs de lignes parallèles). Le 8<sup>ème</sup> et dernier chapitre sera l'occasion d'un bilan sur l'endommagement du matériau. Une étude de la restauration du matériau, incluant les propriétés physico-chimiques et le comportement diélectrique, permettra d'évaluer l'efficacité relative de procédés actuellement en développement.



## **Partie A – Etat de l’art**

Comme évoqué en introduction, la miniaturisation continue des circuits au rythme de la loi de Moore a permis une augmentation exponentielle des performances. Ceci est soumis au développement des procédés de fabrication, puisque les circuits de dimensions décroissantes demandent de plus en plus de précision dans les opérations.

dans le 1<sup>er</sup> chapitre seront présentés le fonctionnement et les étapes de la fabrication des circuits intégrés. Les problématiques propres à l’intégration des matériaux diélectriques low- $k$  au début de cette thèse seront également exposées. Une fois posées les questions de l’endommagement des matériaux diélectriques pendant leur intégration, les différentes possibilités de protection et de restauration seront décrites.

Dans le 2<sup>ème</sup> chapitre, les techniques permettant de caractériser la porosité des couches minces seront passées en revue. Une attention particulière sera portée aux méthodes utilisées pour extraire les résultats des mesures d’adsorption de gaz, en termes de volume poreux accessible et de tailles de pores.

## I. Circuits intégrés et matériaux low- $k$

Dans ce premier chapitre, nous verrons quel rôle jouent les transistors dans le fonctionnement des circuits intégrés. La fabrication de ces circuits sera décrite. Nous détaillerons les étapes lors desquelles le matériau low- $k$  est exposé directement aux traitements. Ceci permettra de préciser les problématiques d'endommagement des matériaux diélectriques étudiés durant cette thèse.

Finalement, l'état de l'art des procédés de protection et de restauration des matériaux low- $k$  sera décrit. La protection permettrait de diminuer l'endommagement, alors que la restauration permettrait de rétablir l'état d'origine du matériau. Ces étapes n'existent pas dans le procédé de fabrication actuel, mais pourraient permettre d'améliorer les performances des circuits.

### I.1. Fonctionnement d'un circuit intégré et matériaux diélectriques

Un circuit intégré est un dispositif permettant d'effectuer des opérations logiques grâce à l'utilisation de transistors, résultant du dopage (p et n) du silicium (Figure I.1.1). Ces transistors permettent principalement des fonctions d'interrupteur : le passage du courant est contrôlé par la tension imposée sur la grille. La longueur du canal  $L$  régit pour une bonne part le comportement du transistor (performances), et le motif minimal (largeur de la grille du transistor ou demi-largeur des premières interconnexions métalliques) caractérise un « nœud technologique ».

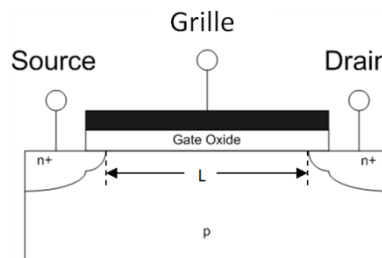
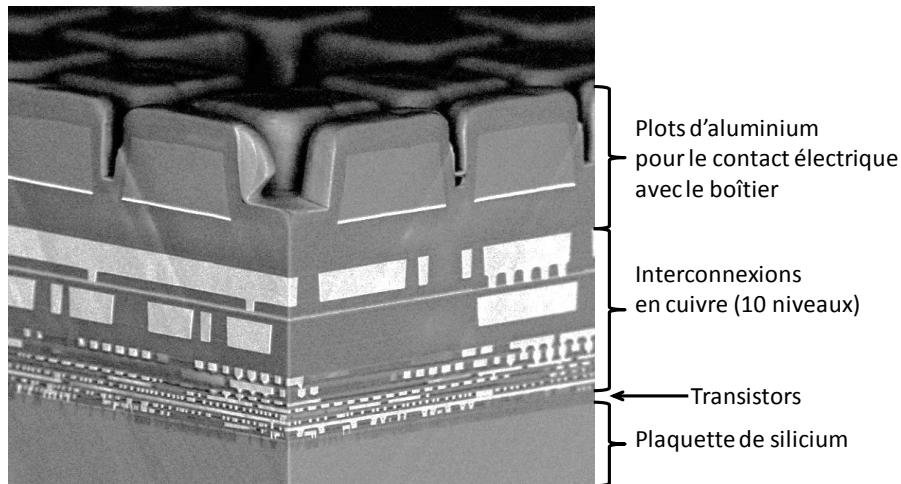


Figure I.1.1. Schéma de principe d'un transistor, d'après [13].

Grâce au couplage de quatre transistors, il est possible de créer des structures (appelées « portes ») permettant d'effectuer des opérations logiques (AND, OR, NAND, etc.). Une connexion de plusieurs portes logiques permet ensuite des opérations de calcul proprement dites. Finalement, en complexifiant encore les structures logiques grâce aux interconnexions entrecroisées sur plusieurs niveaux, le circuit devient capable des opérations demandées à un ordinateur. Aujourd'hui, un circuit intégré utilisé comme processeur d'ordinateur contient environ 1 milliard de transistors.

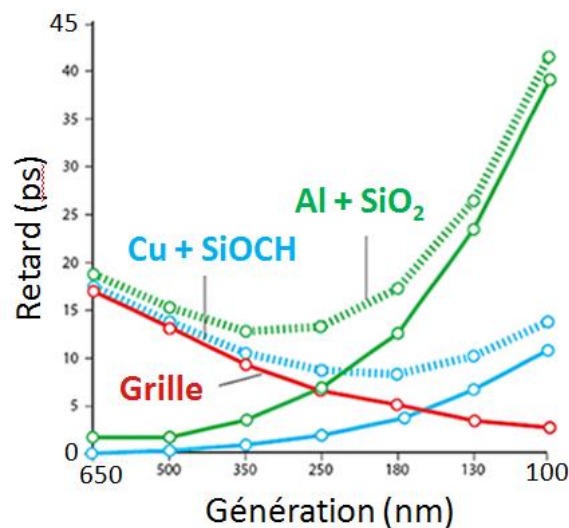
La Figure I.1.2 est une image agrandie au microscope électronique à balayage d'une coupe d'un circuit intégré type 28 nm. Trois zones sont observées sur le substrat en silicium monocristallin. Les transistors, d'abord, qui sont fabriqués directement sur le substrat semi-conducteur grâce au dopage N ou P ; cette zone du circuit, fabriquée en premier, est appelée *"front-end of the line"* (FEOL). Les interconnexions de cuivre isolées par le matériau low- $k$  ensuite, ou *"back-end of the line"* (BEOL).

Finalement à la surface supérieure du circuit, des plots conducteurs en aluminium servent de support à la connexion au boîtier final de la puce à l'aide de fils qui y seront soudés.



**Figure I.1.2.** Image obtenue par microscopie électronique à balayage d'un circuit intégré. L'épaisseur des premières interconnexions (en bas) est de l'ordre de 50 nm, *source : communication interne STMicroelectronics.*

Comme décrit en introduction, le moteur de la R&D en microélectronique est la miniaturisation des circuits intégrés, qui permet l'augmentation du nombre de transistors, et donc de la capacité de calcul par unité de surface. Ceci soulève, pour chaque nouveau nœud, différentes problématiques [8], comme l'augmentation du temps  $\tau$  de propagation du signal dans le circuit (Figure I.1.3). En effet, la constante de temps  $\tau$  est la somme des retards dus au FEOL (temps de commutation des transistors) et au BEOL (trajet des électrons dans les interconnexions).



**Figure I.1.3.** Retard du signal dû à la grille et aux interconnexions, d'après l'ITRS [8].

Pour les interconnexions métalliques,  $\tau$  est proportionnel au produit de la capacité entre les lignes de cuivre et de leur résistance, qui augmente notablement pour des dimensions nanométriques. Cette constante peut s'exprimer selon l'équation (I.1), qui fait intervenir  $C_L$ , la composante latérale de la capacité et  $C_V$ , la composante verticale,  $R$ , la résistance et les dimensions des lignes :  $L$ , la longueur,

$W$ , la largeur, et  $H$ , la hauteur ;  $e$ , la distance entre deux lignes de même niveau et  $d$ , la distance entre deux lignes de niveaux successifs.

$$\tau = R.(C_L + C_V) = \rho \frac{L}{WH} * \epsilon_0 \epsilon_r \left( \frac{LH}{e} + \frac{LW}{d} \right) \quad (1.1)$$

Les paramètres « matériaux » sont  $\rho$ , la résistivité du matériau conducteur, et  $\epsilon_r$  (ou  $k$ ) la permittivité relative de l'isolant, égale à sa permittivité  $\epsilon$  divisée par  $\epsilon_0$ , la permittivité du vide. Dans le but de réduire la résistivité des lignes, le cuivre ( $\rho = 19.10^{-9} \Omega.m$ ) a donc remplacé l'aluminium ( $\rho = 27.10^{-9} \Omega.m$ ) pour les interconnexions métalliques. En ce qui concerne le matériau isolant intermétallique (appelé « diélectrique » par simplification), le dioxyde de silicium ( $k = 3,9$ ) induit des capacités trop fortes et une diaphonie (rapport  $C_L/C_V$ ) importante. De nombreux matériaux ont donc été développés pour isoler les interconnexions, avec la nécessité de constantes diélectriques de plus en plus faibles, selon les prescriptions de l'ITRS [8].

La silice ( $SiO_2$ ) initialement utilisée a tout d'abord été modifiée par l'ajout de fluor pour obtenir des liaisons moins polarisables. Un verre de type F- $SiO_2$  a donc été intégré pour nœuds technologiques 180 nm ( $k = 3,8$ ) et 130 nm ( $k = 3,6$ ). Les low- $k$  de type SiOCH ont ensuite été développés pour les nœuds 90 nm ( $k = 3,0$ ) et 65 nm ( $k = 2,7$ ) Ces matériaux sont composés principalement de ponts siloxanes Si-O-Si, avec des groupements méthyle ( $CH_3$ ) liés au silicium. Le but est d'obtenir des liaisons Si-C peu polarisables, et un encombrement stérique (porosité intrinsèque) par l'effet des groupements méthyle. L'inclusion de porosité supplémentaire, grâce à l'utilisation de porogène, a ensuite permis d'abaisser encore la constante diélectrique, et pour les technologies 45 nm à 28 nm, on a intégré un SiOCH poreux ( $k \approx 2,5$ ). Cette réduction de  $k$  a une influence directe sur la consommation électrique et le temps de propagation du signal électrique, améliorant la performance générale [14].

Pour une isolation électrique idéale, le diélectrique serait le moins dense et le moins polarisable, *i.e.* de l'air. Avec une constante diélectrique de 1, c'est le meilleur isolant ; c'est pourquoi, l'approche à gap d'air est étudiée pour certaines zones du circuit où la permittivité est la plus critique [15]. Pour des raisons mécaniques, on utilise aujourd'hui des matériaux poreux, ayant des liaisons chimiques peu polarisables.

Les matériaux actuellement à l'étude ( $k < 2,2$ ) sont des céramiques cristallines de type zéolithes, pour leurs propriétés mécaniques élevées, permettant d'augmenter la proportion de porosité, ou des nouveaux composés organiques-inorganiques SiOC(H) type oxycarbosilanes ou méthyltriméthoxysilane [16]. Le facteur limitant l'utilisation de ces nouveaux matériaux est encore leur intégration : si les procédés de production ne permettent pas d'intégrer un low- $k$  donné, son étude est repoussée d'une génération. Plus de précisions sur la mise en forme et les propriétés diélectriques de différents matériaux low- $k$  sont décrites par ailleurs [16, 17].

Durant la fabrication et l'utilisation du circuit, plusieurs propriétés du matériau vont être sollicitées. Une interface robuste avec les autres matériaux, et un module d'Young de l'ordre de 10 MPa sont actuellement nécessaires pour l'intégration d'un diélectrique. Il s'agit d'éviter la délamination des interconnexions du circuit lors de sollicitations mécaniques. Celles-ci sont dues à des contraintes en flexion (manipulation des plaques de silicium), ou en cisaillement lors du polissage mécano-chimique et de l'encapsulation finale du circuit [10]. Du fait des traitements plasma et des recuits subis par la

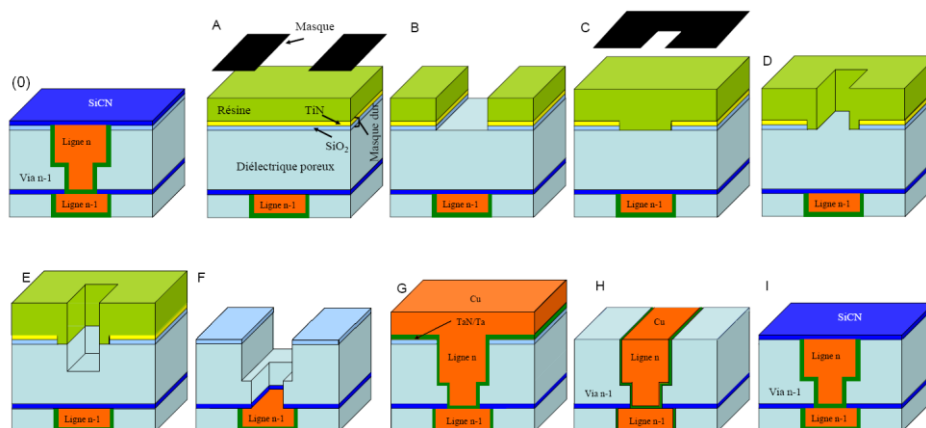
plaquette, une tenue du matériau jusqu'à 400 °C est également indispensable, ainsi qu'un coefficient de dilatation thermique aussi proche que possible de celui des matériaux qui l'entourent.

## I.2. Intégration des low-*k* pour le nœud 28 nm

Cette étude bibliographique est centrée sur les procédés de fabrication du nœud 28 nm, propres à STMicroelectronics. En effet, la littérature est très abondante au sujet des procédés de fabrication de la microélectronique, mais les conclusions sont spécifiques aux matériaux utilisés et aux conditions précises de fabrication.

### I.2.a. Schéma d'intégration pour le nœud 28 nm

La fabrication des interconnexions fait appel à de nombreux procédés spécifiques aux couches minces, et comporte plusieurs dizaines d'étapes telles que dépôts, lithographies, gravures et caractérisations en ligne ou hors-ligne (Figure I.2.1).



**Figure I.2.1.** Schéma du procédé d'intégration *Dual Damascene* « Trench First Hard Mask », d'après [19]

Ce procédé d'intégration du low-*k* est dit *dual damascène trench first with hard mask, partial via*, ou « gravure partielle du via après empreinte du motif correspondant à la ligne au travers d'un un masque dur » [10, 11]. Il s'agit d'abord d'insoler une résine photosensible à travers un masque afin de dessiner les motifs en dissolvant la résine exposée. Des plasmas d'ions réactifs sont alors utilisés pour graver les motifs dans le matériau diélectrique. La surface est ensuite nettoyée par voie chimique, et les lignes sont remplies de cuivre, polies et encapsulées pour les isoler de la ligne suivante.

Les opérations de fabrication sont listées de façon exhaustive dans le tableau I.2.1, et repérées par les lettres correspondant aux étapes de la Figure I.2.1. Certaines de ces étapes, en gras dans le Tableau I.2.1, modifient le matériau soit en surface, soit en profondeur, ce qui sera étudié dans la troisième partie de ce manuscrit.

**Tableau I.2.1.** Récapitulatif des étapes du procédé dual damascène utilisé pour la gravure des lignes, les lettres correspondent aux étapes de la figure précédente. Des détails sur les post-traitements seront détaillés par la suite.

Etape.	Description du procédé
0	Couche (n-1) : ligne de Cu isolées par le SiOCH poreux, masque dur TEOS+ARC+TiN
A	Dépôt PECVD du low-k : initiation layer (dense) + <i>bulk</i> et <i>capping</i> (avec porogène). Curing : réticulation matrice + désorption porogène (traitement thermique + UV). Couche SiO <sub>2</sub> , puis TiN (SiO <sub>2</sub> +TiN=masque dur) : dépôt phase vapeur (PVD). Dépôt de la résine photosensible (PS) : spin coating. Insolation de la résine avec masque de lithographie (lignes exposées) : UV
B	Gravure du masque dur selon le tracé des lignes : plasma O <sub>2</sub> + CF <sub>4</sub> . Dépôt de résine PS : spin coating.
C	Insolation de la résine avec masque de lithographie (via exposées) : UV.
D,E	<b>Gravure partielle des via + retrait résine : plasma C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/CH<sub>4</sub>/CF<sub>4</sub>.</b>
F	Gravure des lignes et fin de la gravure des via débouchant sur le Cu (n-1), même procédé, avec des conditions de plasma différentes : plasma C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> /CH <sub>4</sub> /CF <sub>4</sub> .  Le masque dur TiN est également gravé pendant cette étape, afin d'éviter la formation de cristaux TiCF observés pour les générations précédentes.  <b>Post-traitement : dépôt de couche riche en C, confinement du F : plasma CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>.</b>  <b>Nettoyage post-gravure par voie chimique. Acide glycolique 1%.</b>  <b>RPC-CIP (reactive plasma/pre-clean - Continuous ImProvement). Plasma H<sup>+</sup>.</b> Dépôt de la barrière de diffusion TaN + Couche d'accroche de Ta : PVD. Dépôt de la couche d'accroche ( <i>seed</i> ) de Cu(Al) : ALD.
G	Remplissage des lignes et via par du cuivre : électrodéposition.
H	<b>CMP (polissage mécano-chimique) avec arrêt dans le <i>capping</i></b>
I	<b>Désoxydation du Cu : plasma NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> (H<sub>2</sub> thermique à l'essai).</b> Pré-traitement par plasma {Tri-Sylil-Amine} (TSA) pour éviter la diffusion de Si. Dépôt du masque dur TEOS + ARC + SiCN (PECVD).
0	Répétition des étapes A à I pour les couches suivantes.

Durant le procédé d'intégration dual damascène, décrit précédemment, le matériau low-*k* va potentiellement subir de nombreuses modifications par rapport à son état initial (dit aussi *as-deposited*, ou *pristine*). Ces modifications ainsi que leurs causes entre parenthèses sont listées ci-dessous.

1. Problèmes d'adhésion aux interfaces (CMP + encapsulation finale).
2. Dégradation du diélectrique par le dépôt plasma du masque dur (plasma).
3. Dommages sur les flancs des via dus à la gravure (plasma).
4. Diffusion de chimies provenant du nettoyage (nettoyage).
5. Rugosité de surface due à la gravure (plasma).
6. Rugosité et trous dus à l'ouverture du *capping* (plasma).

7. Barrière discontinue à cause de pores larges et interconnectés (plasma + nettoyage).
8. Dégradation physique et diffusion de chimies de la CMP, adsorption de tensioactifs (CMP).
9. Dommages dus au *reactive plasma clean* (RPC) de désoxydation du cuivre (plasma).

Les modifications sont donc principalement dues aux étapes de gravure et traitements par plasma, de nettoyage par voie chimique et de polissage mécano-chimique (CMP), dont nous étudierons les impacts sur l'endommagement du matériau. Notre étude a finalement dépassé le cadre initial de l'étude des procédés de nettoyage pour prendre en compte le polissage mécano-chimique, notamment pour l'étude de la restauration des matériaux low-k.

### **I.2.b. Fabrication du diélectrique**

Les low-k poreux de type SiOCH peuvent être obtenues par voie sol-gel, ou par dépôt en phase vapeur [20]. Pour le nœud 28 nm à STMicroelectronics, la couche de low-k est fabriquée par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Les précurseurs sont le bicycloheptadiène (BCHD) pour le porogène et le méthyl-diéthoxysilane (MDEOS) pour la matrice. Ces composés sont évaporés dans un bâti plasma, et sont déposés sur le substrat (plaque de silicium), le plasma accélérant la vitesse de dépôt et permettant de dissocier partiellement les précurseurs. Cette couche est ensuite traitée thermiquement sous un rayonnement UV pour éliminer le porogène et réticuler la matrice. Une étude de l'évolution du matériau en fonction du temps de recuit montre que la dégradation du porogène est rapide, et quasi-complète après 60 s. La réticulation de la matrice commence également dès le début du recuit, mais continue après la suppression du porogène [21].

La porosité recherchée est ainsi obtenue en gardant des propriétés mécaniques suffisantes. On peut noter que ce procédé amène de la porosité ouverte (connectée jusqu'à la surface), puisque le porogène (ou son produit de décomposition) s'échappe du matériau. Cette étape peut également être faite par extraction au CO<sub>2</sub> supercritique, avec des résultats équivalents [22]. Ce matériau de référence, que l'on appellera *asdep* pour "*as-deposited*" ou "*pristine*" ou non-modifié va ensuite subir de nombreuses étapes afin de réaliser les interconnexions en cuivre.

Pour les dernières générations 32 nm et 28 nm, c'est un matériau de type SiOCH poreux qui est employé à STMicroelectronics. L'impact des procédés de gravure et de nettoyage sur ce matériau *Black Diamond 2X* (BD2X), produit par Applied Materials®, a été étudié par W. Puyrenier pour le nœud 32 nm [22–24]. Il a depuis été remplacé par une version « *Low Deposition Rate 3* » (LDR3) pour le 28 nm. Les principales différences entre les deux matériaux sont la nature du porogène, la vitesse de dépôt et la structure de la couche.

Les raisons de ce changement de matériau sont, d'une part les modifications des normes environnementales pour le choix des précurseurs, et d'autre part le fait que certaines puces souffraient de délamination lors de leur encapsulation finale [14]. Une solution a été l'introduction d'une étape de couche d'initiation, qui correspond à un gradient de porosité entre le matériau dense sous-jacent et le matériau poreux. Celle-ci est fabriquée en appliquant un gradient de flux de porogène, à partir de zéro et jusqu'aux valeurs correspondant au *bulk*. Cette couche, d'une épaisseur de 50 nm, permet d'améliorer l'adhésion du low-k à la couche de SiCN sous-jacente. La couche *bulk* (80 nm) est ensuite déposée dans la même étape, ainsi qu'une troisième couche dite de *capping*

(80 nm également). Le *capping* est similaire au *bulk*, mais est déposé avec une proportion de porogène plus faible. Cette couche moins poreuse (13% au lieu de 17% de porosité) permet de diminuer les dommages subis par le *bulk* au cours de l'intégration, spécialement la gravure plasma et la CMP.

Ainsi, même si un matériau assez similaire a été intégré avec succès pour le nœud technologique précédent, il est nécessaire d'étudier l'impact des traitements plasmas et des chimies de nettoyage sur ce nouveau matériau. Le sujet de cette thèse est également justifié par le fait que les traitements post-dépôts ont eux-mêmes évolué pendant le passage du nœud 45 nm au nœud 28 nm.

### **I.2.c. Gravure des motifs lignes par plasma**

#### **I.2.c.1. Principe de la gravure plasma**

La gravure par plasma consiste en un procédé physico-chimique, où le matériau va être exposé à un plasma réactif dans le but d'attaquer sa surface. Pour un matériau silicique exposé à un plasma fluoré, plusieurs régimes sont observés selon l'énergie des ions : un régime de dépôt, pour les ions de faible énergie, régime de pulvérisation réactive pour les ions de très forte énergie, et un régime intermédiaire de suppression, ou gravure.

L'intérêt d'utiliser un plasma pour cette étape est de pouvoir ajuster l'action du bombardement ionique d'une part, et la réaction des radicaux issus du plasma d'autre part. Ainsi on peut agir sur l'aspect plus ou moins physique ou chimique de la réaction en ajustant les paramètres du plasma : pour une faible polarisation (ions peu énergétiques), une pression et une température élevées vont favoriser une gravure chimique isotrope. Par contre, une forte polarisation accompagnée d'une pression basse va entraîner une gravure physique anisotrope, recherchée pour des profils verticaux. Dans un régime de gravure, le plasma va réagir avec le matériau pour former des espèces volatiles, qui seront désorbées sous l'effet du bombardement physique des ions et évacuées par une pompe à vide.

Finalement, on a une compétition entre la vitesse d'attaque et la diffusion des radicaux dans l'épaisseur de la couche. Si la vitesse de gravure est supérieure à la vitesse de diffusion, on obtiendra une couche modifiée d'épaisseur constante. Si la vitesse de gravure est inférieure à la vitesse de diffusion, il y aura arrêt de la gravure, ou « etch stop » à cause de la formation d'une couche modifiée épaisse en surface [26].

#### **I.2.c.2. Gravure par plasmas fluorocarbonés**

Un plasma de type  $C_4F_8/CH_4/CF_4$  est utilisé pour l'étape de gravure des lignes dans le low-*k*. Pour l'ancien matériau BD2X, des mesures de réflectométrie de rayons X (RRX) et d'ellipsométrie spectroscopique (ES) ont mis en évidence une couche modifiée de l'ordre de 5 à 11 nm, de type SiOCF après gravure [24]. Les résidus post-gravure peuvent être des polymères fluorocarbonés et des composés métalliques (masque dur, cuivre exposé) [26]. La présence de composés fluorocarbonés mène à la diffusion du fluor dans le low-*k*, susceptible de réagir avec l'humidité de l'air pour former



de l'acide fluorhydrique HF. Celui-ci risque à son tour de consommer le squelette organosilicique du matériau low-*k* selon le mécanisme décrit en partie I.2.e.

Dans une étude de la gravure plasma  $\text{CF}_4$  (+Ar + $\text{C}_4\text{F}_8$ ) par spectroscopie d'émission optique (OES) et spectroscopie de masse (QMS) [27], il a été montré que la proportion d'argon (Ar) change le rapport ions/radicaux. L'ajout d'Ar donne un effet pulvérisant plus prononcé, tandis que l'ajout de  $\text{C}_4\text{F}_8$  change le rapport C/F dans le plasma et implique moins d'effet sur le low-*k*, *i.e.* une vitesse de gravure (etch rate) plus faible et une hydrophilisation plus faible.

Les résidus métalliques proviennent de la pulvérisation du masque dur (TiN) et de la gravure des vias qui débouche sur la couche de cuivre sous-jacente. Ces résidus se redéposent sur les flancs du low-*k*, risquant d'empêcher un dépôt correct de la barrière sur les flancs et pouvant aller jusqu'à entraîner un mauvais remplissage. La remise à l'air de la ligne (n-1) mène à la formation d'une couche d'oxyde de cuivre, qui doit ensuite être éliminée (nettoyage par voie humide) pour ne pas générer de résistance supplémentaire, et éviter les risques d'électromigration du cuivre.

Dans le procédé d'intégration actuel, l'abrasion du masque dur TiN a lieu durant cette étape de gravure, pour résoudre des problématiques de remplissage des lignes. En effet, le rapport d'aspect (hauteur/largeur) élevé et le profil légèrement « rentrant », dit "*undercut*" provoquent l'accumulation du dépôt en haut du motif. Le dépôt du cuivre dans les lignes est ensuite irrégulier (bouchage progressif du profil), mais peut être amélioré en éliminant le masque dur restant. Ceci permet également d'éviter la formation de cristaux de TiCF dus à la réaction avec le fluor. L'étape de nettoyage par voie humide permet ensuite de dissoudre la contamination métallique et les résidus polymériques.

### **I.2.c.3. Plasma $\text{O}_2$**

Des plasmas oxydants (contenant généralement du dioxygène) utilisés principalement pour le retrait de la résine photosensible sont à l'origine de modifications importantes. Selon les publications, ces effets sur la couche de surface peuvent être :

- Une déplétion totale en carbone dans la couche [28] ;
- la formation d'une couche dense de type  $\text{SiO}_2$  [24] ;
- une augmentation de la taille des pores, et donc de la porosité [29].

Les effets sont donc contraires selon les matériaux low-*k* étudiés et les conditions de traitement. L'énergie des ions bombardant la surface du matériau n'est pas le paramètre responsable de la dégradation du matériau. Celle-ci est régie par la quantité de radicaux dans le plasma, et il faut donc utiliser un plasma peu dense pour limiter la modification du matériau par le plasma d' $\text{O}_2$  [30]. Les mêmes remarques sont faites dans une étude des dommages apportés par le plasma d'oxygène [31]. Il faut noter que ce type de plasma étant très agressif vis-à-vis du matériau (couche modifiée de l'ordre d'une centaine de nanomètres), il a pour le moment été supprimé du procédé de fabrication, pour les étapes de gravure du diélectrique. Il reste cependant utilisé pour le retrait de la résine, mais l'architecture avec double masque dur  $\text{SiO}_2/\text{TiN}$  a été mise en place afin de protéger totalement le low-*k* lors de cette étape.

#### **I.2.c.4. Post-traitement par plasma CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>**

Les plasmas à base de CH<sub>4</sub>, avec une dilution possible dans des gaz neutres tels qu'Ar ou N<sub>2</sub> peuvent être utilisés en tant que post-traitement de gravure [32]. En effet, ils permettent d'une part de limiter la diffusion de la barrière TaN/Ta, mais surtout de confiner la diffusion de résidus fluorés dans le matériau, et donc de prévenir la croissance en surface de la couche de cristaux de Ti<sub>x</sub>C<sub>y</sub>F<sub>z</sub> observés pour les générations technologiques précédentes. Des mesures de spectroscopie infrarouge en transmission montrent un impact faible sur le matériau, qui consiste en une légère déplétion en groupements méthyle, remplacés par des liaisons Si-H. L'apparition de groupements silanol, n'est pas observée, ni la reprise d'eau, dans la limite de sensibilité de la technique. C'est la présence d'une couche carbonée de surface (~ 3 nm) après ce traitement qui permet le rôle de confinement. Toutefois, le masque dur en TiN est maintenant retiré pendant la gravure des lignes, et l'utilité de ce traitement a été réévaluée et il a été supprimé du schéma d'intégration.

#### **I.2.c.5. Plasma NH<sub>3</sub>**

Utilisé pour les technologies CMOS pour la désoxydation du cuivre avant le dépôt SiCN, ce plasma peut modifier la surface du matériau, selon les conditions expérimentales. En réagissant avec le low-*k*, un tel traitement appliqué au BD2X forme des liaisons Si-N par consommation des groupements méthyle. Une couche hydrophile, de 5 nm d'épaisseur et de type SiOCN, est observée en surface par ToF-SIMS et mesurée par ES et RRX, après un traitement plasma NH<sub>3</sub>.

#### **I.2.d. Effet des rayonnements UV**

Les UV dus aux traitements plasma dégradent le matériau en l'appauvrissant en liaisons méthyle [26]. Les mécanismes mis en jeu sont encore mal compris, mais on peut minimiser les modifications du matériau en optimisant la puissance, la pression, les gaz de dilution et le type de décharge (capacitif ou inductif).

Dans une gamme de longueur d'ondes choisie (UV issus de lampes), les UV sont utilisés pour retirer le porogène pendant la fabrication de la couche poreuse. De tels traitements UV peuvent également avoir une influence sur la quantité de charges mobiles dans le matériau [33]. Les mesures des propriétés électriques (C-V) montrent une boucle d'hystérésis, dont la taille correspond au nombre de charges mobiles, et qui est modifiée par les rayonnements UV. Une irradiation par UV (4,9 eV) entraîne une réduction de l'hystérésis et donc du nombre de charges libres, améliorant les propriétés diélectriques [34].

#### **I.2.e. Nettoyage par voie chimique et CMP**

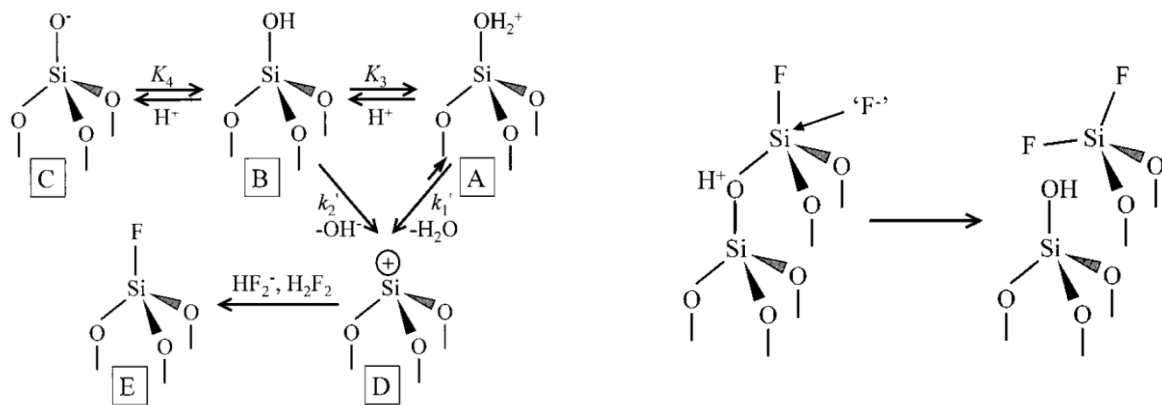
##### **I.2.e.1. Impact des nettoyages par voie chimique**

Différents traitements sont utilisés régulièrement lors de l'élaboration des transistors sur des surfaces de silicium (FEOL). Pour le retrait des particules et composés organiques, ainsi que certains métaux, on utilise une solution d'ammoniaque (NH<sub>4</sub>OH), de peroxyde (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et d'eau (H<sub>2</sub>O). Pour le

retrait des contaminants métalliques, un mélange d'acide chlorhydrique (HCl), de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et d'eau (H<sub>2</sub>O) est utilisé.

Pour le nettoyage des niveaux d'interconnexions, le métal exposé doit être préservé et les résidus de gravure retirés. C'est pourquoi des solutions d'acide fluorhydrique dilué (dHF), avec des concentrations de plus en plus basses, et des acides organiques sont utilisées, éventuellement en mélange. Pour préparer la surface après la gravure, des stratégies de nettoyages post-gravure ont été développées [35]. Les contaminations métalliques et les résidus polymériques de gravure sont traités avec un acide (HF) pour être dissous.

L'acide fluorhydrique a tendance à graver la silice. Un des mécanismes proposés pour décrire ce processus est illustré en Figure I.2.2. Un oxygène pendant est d'abord saturé par un ion H<sup>+</sup>, et le groupement silanol est ensuite substitué par un fluor. La réaction de substitution nucléophile continue ensuite grâce à l'action simultanée des ions H<sup>+</sup> et F<sup>-</sup> et provoque l'hydrolyse progressive du réseau [36].



**Figure I.2.2.** Mécanisme proposé pour expliquer la dissolution de la silice par l'acide fluorhydrique, reproduit de [36].

Cette attaque du HF est sélective : la silice est consommée plus rapidement que le matériau low-*k*. Une technique dite de « décoration HF » utilise cette sélectivité pour mesurer la déplétion en carbone dans le matériau. Le matériau gravé est recouvert de résine, puis l'échantillon est clivé, et plongé dans l'HF pendant 1 min. L'épaisseur de la partie gravée est alors mesurable par microscopie électronique [37]. Cette méthode est assez complexe à mettre en œuvre, et la modification pouvant présenter un gradient, la mesure n'est pas évidente à interpréter de façon quantitative. L'effet de l'HF en solution très diluée sur les matériaux low-*k* fait l'objet de nombreuses études, avec des résultats parfois contradictoires selon les matériaux et les conditions de traitement. Ainsi nous essaierons de caractériser et de comprendre précisément cet impact.

Un point important pour cette étape de nettoyage est le comportement du cuivre, qui est aussi exposé à la chimie de nettoyage. Sa surface ne doit pas être ni gravée ni oxydée profondément, afin de permettre le contact électrique. C'est pourquoi on emploie un acide glycolique, qui a une action complexante sur le cuivre, évitant ainsi la redéposition sur la plaque. Cet acide attaque plus lentement le cuivre exposé qu'il ne dissout les résidus organiques de la gravure formés sur le métal. Ainsi ceux-ci peuvent être nettoyés avant que l'attaque du cuivre ne commence [38].

On peut noter que les chimies employées doivent être rincées efficacement pour ne pas devenir à leur tour des sources de contamination, et que les plaques doivent être séchées, par flux d'azote ou avec de l'alcool isopropylique, (IPA) [39].

### **I.2.e.2. Impact du polissage mécano-chimique**

Le polissage mécano-chimique consiste à planariser une surface, par l'action combinée d'une action physique (suspension de particules abrasives) et chimique (mélange de chimies dissolvant le cuivre, tensioactifs). Cette planarisation a lieu après le dépôt barrière et le remplissage des lignes par du cuivre, et comporte trois étapes dans la fabrication des interconnexions. Lors de la première, le surplus de cuivre déposé est retiré, avec un point d'arrêt (mesure optique) à une certaine épaisseur de cuivre. La seconde retire la fine couche de cuivre restante, avec arrêt dans la couche d'oxyde du masque dur. La troisième polit cette couche, avec arrêt dans le *capping* du low-*k*.

Un nettoyage post-CMP est enfin effectué à l'aide d'une solution de rinçage (non connue), à base d'eau désionisée (DIW), d'acides organiques ou d'ammoniac, et de tensioactifs. L'utilisation de mégasons, de brosses et de sprays (IPA+N<sub>2</sub>) permet ensuite de nettoyer la plaque des résidus et du *slurry* restants. Deux recettes sont à l'étude pour la solution de rinçage pour le 28 nm, avec un pH alcalin (pH = 11). La CMP modifie la composition en surface, et impacte également en volume (augmentation du *k* jusqu'à 4, avec diminution de l'angle de contact avec l'eau, qui passe de 90° à 45°) [40]. Des analyses FTIR montrent que les tensioactifs (du *slurry*) de la CMP et de l'eau rentrent dans les pores du matériau, d'où le besoin de traitements de restauration.

Une étude de l'impact du procédé de CMP sur les propriétés électriques du matériau montre que celui-ci peut être néfaste à la constante diélectrique, mais que ces modifications sont réversibles par un simple traitement thermique [41]. Toutefois, les liaisons Si-OH apparaissant durant le polissage ne sont pas affectées par le recuit, et le matériau reste hydrophile. Ceci a été caractérisé par la méthode de spectroscopie diélectrique à basse fréquence, et par courant de dépolarisation stimulé thermiquement (TSDC) [40, 41].

## **I.3. Protection et restauration des matériaux low-*k***

Le matériau étant endommagé durant le procédé d'intégration, différentes solutions ont été développées afin de réduire les dommages subis (prévention), ou de restaurer les propriétés du matériau. Les solutions étudiées dans la littérature peuvent être des délais maximums (ou minimums) d'attente entre deux étapes, des dépôts de couches supplémentaires, ou des réactions chimiques pour substituer les groupements de surface de la couche.

### **I.3.a. Prévention**

#### **I.3.a.1. Masque dur**

L'utilisation d'un double masque dur (TiN + SiO<sub>2</sub> (TEOS)) permet de limiter les modifications du matériau low-*k* par les plasmas de retrait résine pendant le procédé de fabrication standard. Il

permet également la protection pendant les étapes éventuelles de reprise d'une étape mal effectuée (*rework*), dans le cas où une étape de photo ne s'est pas déroulée correctement par exemple [44].

### **I.3.a.2. Délai d'attente maximal**

Des contraintes de délai maximum (*queue time*, ou *Q-time*) sont intégrées dans le procédé de fabrication. Les durées sont de 24 h entre la gravure plasma et le nettoyage par voie chimique et de 16 h entre le nettoyage et le dépôt barrière. En effet, entre ces étapes le cuivre est exposé à l'air et va s'oxyder. D'autre part, la formation de résidus par réaction des métaux (Cu, Ti) avec les sous-produits de gravure fluorocarbonés et l'humidité, est observée au-delà de cette durée. Les traitements par plasma d'O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>/Ar et NH<sub>3</sub> ralentissent la cinétique de formation de ces cristaux en retirant une partie du fluor présente sur la surface du TiN, alors que le traitement CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> isole la surface du TiN de l'air ambiant par la présence d'une couche carbonée (riche en N) en surface [26]. Dans le schéma d'intégration actuel, un traitement plasma est appliqué pour retirer complètement le masque dur pendant la gravure via/ligne, ce qui limite ce problème.

### **I.3.a.3. Intégration hybride du low-k**

Une alternative architecturale pour empêcher la dégradation des SiOCH poreux consiste en l'intégration du matériau, sous forme hybride : comme le retrait du porogène du low-k se fait sous UV, le matériau est déposé, gravé, puis le dépôt du cuivre est réalisé. Enfin, après CMP du cuivre, l'ensemble traité aux UV en température, pour coupler le traitement d'élimination du porogène avec celui de l'élimination d'eau et de tensioactifs. Trois problèmes se posent alors : l'élimination incomplète du porogène (réflexion des radiations UV par le cuivre), le recuit du cuivre, et le retrait du low-k de 10 à 12%, menant à des lacunes entre le matériau et le cuivre (perte des propriétés mécaniques). L'approche semi-hybride (recuit sous UV en deux temps) s'avère non concluante [40].

### **I.3.a.4. Pore-sealing – « Liner »**

La fermeture des pores (ou *pore sealing*) peut être faite selon deux approches : La première consiste à déposer une fine couche d'un matériau dense (ou « liner »). Ce matériau, typiquement du SiO<sub>2</sub>, ou du SiC, scelle les pores de la surface du diélectrique et y empêche toute diffusion des précurseurs gazeux [45]. La difficulté principale est de déposer une barrière conforme aussi fine que possible : plus elle est épaisse, plus la largeur de la ligne de cuivre est rétrécie. De plus, cette couche contribue à augmenter la constante diélectrique effective de la structure : plus elle est épaisse, plus sa contribution est importante et ce procédé ne donne pas de résultats concluants pour le moment.

L'intégration d'une couche SiOCH plus dense en surface du low-k poreux est efficace pour protéger le matériau [26]. Le principe retenu est de déposer des couches poreuse (*bulk*) et dense (*capping*) dans la même étape, compatible avec le procédé de direct CMP. Les résultats concluants ont mené à l'intégration dans le procédé de fabrication pour le nœud 45 nm.

### **I.3.a.5. Pore-sealing – Plasma**

La seconde approche consiste à modifier le fond et les flancs de l'empreinte de la ligne dans le diélectrique par un traitement par plasma. L'enjeu principal de cette approche est de modifier suffisamment le matériau pour empêcher la diffusion d'espèces dans les pores, sans pour autant dégrader les propriétés diélectriques du matériau. Le « *pore sealing* », ou scellement des pores,

consiste dans ce cas à bloquer l'accès des molécules au réseau poreux en densifiant la surface. Ceci peut être effectué en quelques secondes d'exposition à un plasma d'O<sub>2</sub> type « *reactive ion etching* » (RIE) ou gravure ionique réactive [46]. Ces résultats montrent toutefois un appauvrissement en carbone sur une profondeur de plusieurs dizaines de nanomètres, ce qui impacterait trop le matériau pour les applications visées.

D'autres plasmas oxydants ou réducteurs de type RIE-O<sub>2</sub>, -NH<sub>3</sub>, ou *downstream*-H<sub>2</sub>/He, -H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> et -O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> peuvent également être utilisés [47]. Ces traitements permettent de limiter la diffusion du dépôt barrière (TiN). Toutefois, aucun résultat en termes de comportement électrique n'a été démontré. Des plasmas à base de H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> et CH<sub>4</sub> peuvent limiter la diffusion de précurseurs du dépôt de la barrière en TaN/Ta [26].

La porosité reste ouverte après un traitement plasma He [23]. Ce type de traitement a été étudié pour prévenir les dommages infligés aux low-*k* par un plasma de gravure NH<sub>3</sub> [48]. Avec un prétraitement plasma He (0-60 s, 630 Pa, 400-1400 W, 1000 sccm He), cette étude montre que les dommages dus au post-traitement par plasma NH<sub>3</sub> sont réduits. En effet, le traitement He réduit la porosité, crée des sites réactifs à la surface du low-*k*, et inhibe l'augmentation de constante diélectrique observée lors du traitement NH<sub>3</sub> sur le matériau initial. Les conditions d'un tel procédé ont été étudiées en détail [49], et les simulations montrent qu'il mène à un bouchage des pores (si leur dimension est assez petite) par des groupements Si-N-N-Si, Si-N-N-C ou C-N-N-C. Il est probable que la protection observée par Urbanowicz, *et al.* [50] soit explicable par un tel mécanisme.

Pour conclure, les approches actuelles par *pore-sealing* nécessitent une optimisation précise du procédé plasma pour avoir un impact cumulé moins prononcé sur le matériau.

### **I.3.b. Restauration**

#### **I.3.b.1. Traitements physiques**

Un stockage sous vide permet de restaurer partiellement les propriétés du matériau. Ce traitement, appliqué après l'étape de CMP [40], permet une désorption de l'eau, mais pas d'action sur la quantité de tensioactifs amenés par la CMP. Cet effet serait retrouvé lors de l'étape de désoxydation du cuivre par plasma NH<sub>3</sub>, qui fait intervenir un dégazage sous vide.

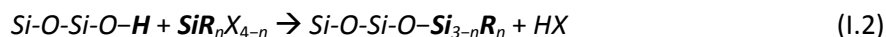
Un traitement thermique peut induire une restauration de la permittivité (de 4 à 2,55) avec un traitement de 5 min à 400 °C, principalement du fait de la désorption d'eau. On observe cependant des problèmes de fiabilité, dus à la croissance de grains du cuivre, qui augmente la rugosité. Des essais de recuit sous UV 3 min à 300 °C ont donné de bons résultats sur pleine plaque (augmentation limitée de *k* de 2,5 à 2,55), mais pas sur structure réelle, à cause de la modification structurale du cuivre par le recuit qui provoque une augmentation de la résistance [40].

#### **I.3.b.2. Traitements réactifs**

Plusieurs types de procédés ont été étudiés pour répondre à la problématique de l'endommagement des matériaux low-*k*, spécialement après un traitement par plasma. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, les plasmas à base d'oxygène utilisés pour la silice dégradent très fortement les

matériaux low- $k$  poreux. Bien que les traitements utilisés aient été optimisés pour limiter l'endommagement des matériaux, cette problématique est l'objet de nombreux travaux sur les low- $k$  [51].

La diminution des propriétés diélectriques du matériau est principalement due à l'incorporation de groupements hydroxyle (-OH) polarisables, amenées par réaction entre les liaisons pendantes du matériau avec l'eau de l'atmosphère. Le principe de restauration par silylation est de substituer les groupements hydroxyle (-OH) des groupements silanol Si-OH par des groupements méthyle (-CH<sub>3</sub>), par réaction en phase gazeuse ou liquide selon le mécanisme suivant (équation (I.2)).



où  $R$  peut être un groupement méthyle (-CH<sub>3</sub>),  $X$  un groupement silane et  $n$  un entier  $\leq 3$ .

De nombreux travaux portent sur l'utilisation de différents fluides porteurs, dans le but d'optimiser l'efficacité de la silylation dans le volume. Les différents traitements de restauration identifiés dans la littérature utilisent comme fluide porteur le CO<sub>2</sub> supercritique [50–56], une phase vapeur [57–59] ou une phase liquide [58, 60]. Ces études montrent que plusieurs facteurs influencent l'efficacité des traitements de silylation, comme la température et la pression, mais aussi le nombre de groupements réactifs du précurseur. Etant donné l'encombrement stérique des groupements méthyle par rapport aux groupements hydroxyle, la réaction reste souvent localisée en surface de la couche, même avec l'utilisation de CO<sub>2</sub> supercritique. Le nombre de groupements méthyle idéal est de deux par Si, afin de limiter l'encombrement de la molécule et de maximiser les vitesses de réaction [63]. Dans ce travail de thèse, nous utiliserons les procédés de dépôt en phase vapeur développés par des équipementiers.

Les techniques de caractérisation utilisées pour mesurer l'impact de ces traitements sur la composition et les propriétés de surface sont généralement la spectroscopie infrarouge, la mesure de l'angle de goutte ou la réflectométrie de rayons X. Toutefois, seules les caractérisations des propriétés électriques permettent de conclure quant à l'effet positif (ou non) vis-à-vis de la performance fonctionnelle. Les traitements sont généralement limités à la surface à cause de l'encombrement stérique dû à la silylation. Il faut faire attention à la variation d'épaisseur de la couche (qui correspondra à une variation non désirée des dimensions des lignes). Le gain en termes de temps de propagation du signal ( $RC$ ) est ainsi limité, puisqu'on a bien une augmentation de  $C$ , mais une réduction simultanée de  $R$  par effet dimensionnel.

Il faut enfin noter que l'impact d'un traitement de restauration est potentiellement de plus en plus intéressant. En effet, le volume de matériau modifié par la gravure plasma constitue une proportion inversement proportionnelle à l'espacement interligne. Ainsi, même si les performances montrées pour les générations précédentes n'ont pas été suffisamment concluantes pour intégrer une étape de restauration, de nouvelles démonstrations sont intéressantes pour la technologie 28 nm.

## **II. Caractérisation de la porosité des couches minces**

Comme nous l'avons vu, la porosité des matériaux low- $k$  est requise afin d'améliorer les propriétés diélectriques. Toutefois, la présence de pores diminue le nombre de liaisons chimiques, et donc les propriétés mécaniques par rapport au matériau dense. C'est pourquoi il faut utiliser un matériau qui possède les pores les plus petits et les mieux répartis possibles, afin de conserver au mieux les propriétés mécaniques. Il est donc nécessaire de savoir caractériser précisément la porosité, en termes de proportion de volume poreux, mais aussi de taille et d'interconnexion des pores.

La présence de pores permet également la diffusion d'espèces dans le réseau poreux. Selon l'étape de la fabrication, il peut s'agir des chimies de nettoyage (liquides), de résidus de gravure (solides), de contamination venant de l'air (vapeur d'eau, composés organiques volatils) ou de précurseurs de la barrière de diffusion (métallisation TaN/Ta). En particulier, la présence d'eau dans un matériau est néfaste à ses propriétés diélectriques, et il est nécessaire de comprendre pourquoi et comment l'eau peut être présente dans les pores. Les éventuelles modifications de la porosité par les traitements de gravure, de nettoyage et de CMP peuvent être localisées sur une épaisseur très faible à la surface de la couche mince. Il est donc nécessaire d'utiliser des moyens de caractérisation adaptés pour l'étude de la surface, et pas seulement la globalité, d'une couche mince.

Les vitesses de diffusion de différentes molécules ont été mesurées pendant une thèse antérieure [23], et les résultats ne montrent pas de généralisation possible des comportements observés. En effet, dans certains cas, on observe une influence de la polarité des molécules, alors que dans d'autres cas, c'est la taille des molécules qui domine. Les effets de taille sont d'ailleurs contre-intuitifs, puisque dans certains cas, les molécules les plus grosses (cyclohexane, toluène) diffusent plus rapidement que les petites (méthanol, éthanol, isopropanol (IPA)).

Ainsi, la caractérisation de la porosité et du rayon de courbure des pores étaient des axes d'étude intéressants pour répondre à plusieurs des problématiques concernant les matériaux low- $k$ . Dans ce chapitre, nous décrirons donc l'état de l'art des techniques permettant de caractériser la porosité des couches minces.

### **II.1. Principales techniques utilisables sur des films minces**

Les techniques les plus utilisées pour les couches minces déposées sur Si reposent sur l'introduction d'espèces (molécules de gaz) dans les pores, et la mesure des variations des caractéristiques du matériau (épaisseur, densité, indice optique) en fonction de la quantité d'espèces injectées, pendant le remplissage des pores. On peut également étudier les interactions entre la lumière et le matériau (diffusion de rayons X), qui donnent des informations sur l'organisation de la couche. Enfin, la mise en contact avec de l'antimatière (positrons) permet de sonder le volume libre des matériaux en fonction de la recombinaison des positrons avec les électrons de la couche.



### II.1.a. Adsorption de gaz

L'adsorption de gaz permet de caractériser la micro- et la mésoporosité des matériaux, classiquement par adsorption de  $N_2$ , une molécule sonde apolaire. Les résultats sont typiquement interprétés à l'aide de la théorie BET. Cette théorie permet de décrire l'adsorption, sous l'hypothèse d'un certain nombre de sites à la surface du matériau, occupés progressivement par les molécules qui n'interagissent pas entre elles au cours de l'adsorption [62, 63].

Mais les appareillages d'adsorption en volume ne sont pas suffisamment sensibles pour caractériser la porosité de couches minces. Il faut donc coupler la technique avec une méthode dédiée à la caractérisation de couches minces comme l'ellipsométrie ou la réflectométrie de rayons X ou de neutrons.

#### II.1.a.1. Ellipso-porosimétrie (EP)

L'EP repose donc sur deux phénomènes, l'adsorption de gaz dans les pores, et la variation de polarisation de la lumière après réflexion sur l'échantillon.

##### II.1.a.1.1. Adsorption dans les matériaux poreux

Dans le cas de méso- ( $2 < \text{taille de pore} < 50 \text{ nm}$ ) et macropores ( $\text{taille de pore} > 50 \text{ nm}$ ) (selon l'*International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) [66], la loi de Laplace-Young, exprime la différence de pression, ou « pression capillaire » de part et d'autre d'une interface, due au rayon de courbure de celle-ci. Elle s'exprime en fonction de la tension de surface et de  $r_1$  et  $r_2$  les rayons de courbure de l'interface, de la façon suivante :  $P_b - P_a = \gamma (r_1^{-1} + r_2^{-1})$ , où  $P_a$  et  $P_b$  sont les pressions en Pascal de part et d'autre de l'interface. Ceci entraîne que les espèces en phase vapeur se condensent dans les pores du matériau à une pression en solvant inférieure à la pression de vapeur saturante. Chaque pression de remplissage (forte pente positive) correspond donc à une taille de pores

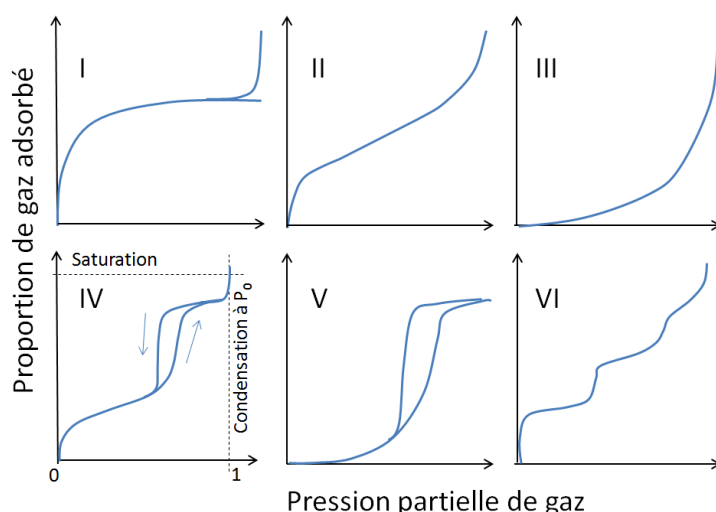


Figure II.1.1. Isothermes d'adsorption-désorption classiques observés dans la littérature.

La mesure du spectre ellipsométrique pendant ce remplissage permet de donner la variation d'indice et donc de volume adsorbé et d'épaisseur en fonction de la pression relative de gaz, jusqu'à un palier

correspondant à la saturation des pores. L'IUPAC [67] donne une classification des différentes formes d'isothermes d'adsorption observées (Figure II.1.1). L'isotherme réversible de type I correspond à un matériau microporeux ayant une surface spécifique relativement faible. Un matériau dense ou macroporeux donne une isotherme de type II, où aucun confinement n'est observé. Le type III est obtenu pour les cas où on a une interaction surface-sonde plus faible que sonde-sonde. Le type VI « isotherme à marches » correspond à une adsorption sur une surface dense uniforme. Pour des matériaux méso- ou macroporeux (isothermes de type IV et V), on observe une boucle d'hystérésis entre l'adsorption et la désorption, du fait de la condensation capillaire. En effet, durant l'adsorption les molécules de gaz se déplacent librement dans le réseau poreux, et remplissent les pores de tailles croissantes avec l'augmentation de la pression partielle.

Pendant longtemps, on a attribué l'hystérèse à des causes géométriques (pores fermés à un bout, forme de bouteille avec un col...), mais cela est mis en défaut dans plusieurs travaux. Des études récentes en modélisation moléculaire et en thermodynamique montrent qu'un couplage entre les pores [68] et la déformation élastique du matériau [69] doivent être considérés pour expliquer ce phénomène.

### II.1.a.1.2. Ellipsométrie

Le principe de l'ellipsométrie est d'étudier l'état de polarisation d'un faisceau de lumière, polarisé rectilignement à la source, après réflexion sur un échantillon (Figure II.1.2). On mesure alors un déphasage  $\Delta$  entre les composantes perpendiculaire  $s$  et parallèle  $p$  du champ électrique, ainsi qu'une variation du rapport  $\tan(\psi)$  entre les intensités de ces composantes. L'onde réfléchie est caractérisée par ses composantes  $E_p'$  et  $E_s'$ , reliées aux composantes de l'onde incidente  $E_p$  et  $E_s$  par les relations suivantes [70] :  $E_p' = r_p \cdot E_p$  et  $E_s' = r_s \cdot E_s$

Les coefficients de réflexion  $r_p$  et  $r_s$  à l'interface air-matériau sont donnés par les relations de Fresnel, en fonction de l'angle d'incidence  $\phi_i$  et de l'angle de réfraction  $\phi_t$  (équations (II.1) ; (II.2)).

$$r_p = \frac{n_1 \cos \Phi_i - \cos \Phi_t}{n_1 \cos \Phi_i + \cos \Phi_t} \quad ; \quad r_s = \frac{\cos \Phi_i - n_1 \cos \Phi_t}{\cos \Phi_i + n_1 \cos \Phi_t} \quad (\text{II.1}) ; (\text{II.2})$$

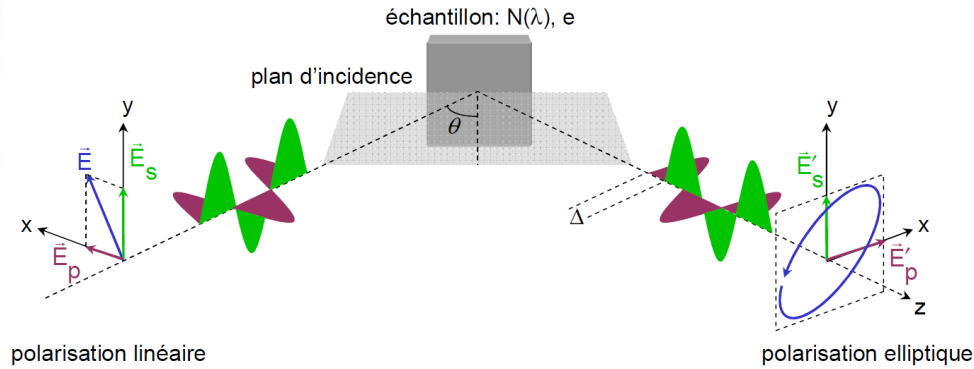
L'équation fondamentale de l'ellipsométrie (équation (II.3)) exprime le rapport  $\rho$  entre les coefficients de réflexion complexes  $r_p$  et  $r_s$  en fonction des paramètres ellipsométriques mesurés  $\Delta$  et  $\psi$  [71] :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi \cdot \exp i\Delta \quad (\text{II.3})$$

où  $\psi$  exprime la variation d'amplitude, et est compris entre  $0^\circ$  et  $90^\circ$ , et  $\Delta$  exprime le déphasage, et est compris entre  $0^\circ$  et  $360^\circ$ . Ainsi pour chaque longueur d'onde, l'ellipsométrie permet d'obtenir une valeur d'indice optique et d'épaisseur. L'utilisation d'une lampe avec un spectre étendu (1,5 à 5 eV, soit environ 250 à 830 nm) permet d'obtenir un système de  $n$  équations qui permettent d'obtenir les valeurs d'indice optique dans toute cette gamme, c'est l'ellipsométrie spectroscopique.

En pratique, les spectres expérimentaux  $\psi$  et  $\Delta$  sont comparés aux modélisations des spectres correspondant à la couche mince étudiée. Par régression (méthode de Levenberg-Marquardt), on va effectuer un ajustement des paramètres optiques et/ou de l'épaisseur. Pour un empilement multicouche, chaque couche est modélisée avec un indice optique et une épaisseur. Pour un

empilement complexe, afin de minimiser le nombre de paramètres à ajuster, on mesure préalablement chaque couche séparément afin de fixer son indice optique pour la modélisation d'une multicouche.



**Figure II.1.2.** Représentation schématique d'une mesure d'ellipsométrie, reproduit avec l'autorisation de l'auteur [72]

Les mesures d'ellipsométrie spectroscopique, permettent de modéliser l'indice optique d'une couche de surface modifiée, et d'évaluer son épaisseur. L'ajustement des mesures étant facilité par l'ajout de paramètres, on doit fixer l'épaisseur de cette couche pour obtenir l'indice optique. La principale difficulté consiste à mesurer l'épaisseur de la couche modifiée (MEB, décoration HF).

#### II.1.a.1.3. Ellipso-porosimétrie

Pour mesurer la porosité, on couple les mesures ellipsométriques avec un processus d'adsorption puis de désorption d'une molécule utilisée comme adsorbat. Un échantillon est placé dans une enceinte sous vide, puis celle-ci est progressivement remplie d'un composé gazeux (solvant évaporé) jusqu'à une valeur légèrement inférieure à la pression de vapeur saturante  $P_0$  de l'adsorbat. Pendant la montée en pression relative, le gaz vient s'adsorber dans les pores accessibles en provoquant une variation d'indice optique et éventuellement d'épaisseur.

Une loi de mélange (de type Lorentz-Lorenz, ou Bruggeman (équation (II.4))) permet de calculer un volume de solvant adsorbé  $f_s$  à partir de la variation d'indice optique, l'indice de l'adsorbat liquide étant connu.

$$f_s \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_s + 2\varepsilon_{eff}} + (1 - f_s) \frac{1 - \varepsilon_{eff}}{1 + 2\varepsilon_{eff}} = 0 \quad (II.4)$$

Avec  $\varepsilon_s$  la permittivité relative du film sous vide,  $\varepsilon_{eff}$  la permittivité effective du film avec la phase adsorbée, et  $f_s$  la fraction volumique des pores. Ce modèle peut être exprimé en fonction de l'indice optique  $n$ , avec  $\varepsilon = n^2$  dans le domaine de transparence du matériau.

La technique d'EP permet également de donner la distribution de tailles des pores (ou pore size distribution, PSD), grâce à différents modèles développés successivement pour l'adsorption dans les milieux poreux.

Dans le cas des mésopores et des macropores, on considère le processus de condensation capillaire décrit par l'équation de Kelvin,

Pour des pores sphériques (équation (II.5)), les deux rayons de courbure principaux des pores  $r_1$  et  $r_2$  sont égaux, et on a  $\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = \frac{2}{r_K}$ . L'équation de Kelvin s'écrit alors [18] :

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\cos\theta \frac{\gamma V_L}{RT} \frac{2}{r_K} \quad (\text{II.5})$$

où  $\gamma$  et  $V_L$  sont respectivement la tension de surface et le volume molaire du solvant, avec  $r_K$  le rayon de Kelvin ( $\theta$  l'angle de contact entre le solvant et le solide est considéré égal à zéro). Dans le cas de pores cylindriques, on ne considère qu'un rayon de courbure (on néglige  $1/r_1$  avec  $r_1$  infiniment grand) et le facteur 2 disparaît. En général, pour la porosimétrie, on choisit le solvant tel que  $\theta = 0$ . Cette relation montre que le solvant se condense dans les pores, même en dessous de la pression de vapeur saturante, à cause du rayon de courbure des pores, qui implique un excès d'énergie. Le rayon de Kelvin  $r_K$  est relié au rayon du pore par  $r_p = r_K + t$ , où  $t$  est l'épaisseur de la couche liquide adsorbée sur la paroi du pore.

Cette équation n'est pas valide dans le cas de micropores ( $d_p < 2$  nm), car on n'a pas de phénomène de condensation capillaire en dessous de  $P_0$ . En effet, les pores sont remplis à basse pression partielle du fait du rayon faible des pores. Ainsi l'épaisseur adsorbée  $t$  qui intervient dans l'expression du rayon de Kelvin remplit la totalité des micropores.

Dubinin et Radushkevich, ensuite, ont tenté de répondre à la problématique de l'adsorption dans les micropores ( $d_p < 2$  nm) pour étudier des charbons actifs [73]. L'origine de cette théorie est basée sur la corrélation entre le volume adsorbé  $N_a$ , le potentiel thermodynamique de Polanyi  $A$ , et l'énergie caractéristique du solide  $E_0$ . Cette énergie caractéristique dépend de l'énergie de surface (composante « chimique ») et de la courbure de surface (composante « physique »). Le potentiel  $A$  s'exprime comme suit :  $A = RT \ln(P_0/P) = -\Delta G$ , et  $B = 1/\beta E_0$  où  $E_0$  est défini par une fonction inverse de la largeur  $L$  des pores :  $L = 10,8/(E_0 - 11,4)$  et  $\beta$  est une constante empirique.

Avec ces notations, l'équation de Dubinin-Radushkevich (DR), s'écrit  $N_a = N_{a0} \exp\left[\left(\frac{P_0}{P}\right)^2\right]$ , avec  $N_{a0}$  la quantité de molécules adsorbées à  $P_0$ . Cette relation a été généralisée pour l'étude des zéolithes poreuses (équation (II.6)), par Dubinin et Astakhov, avec un exposant  $n$  reflétant l'hétérogénéité du solide [74] :

$$N_a = N_{a0} \exp\left[B \cdot \ln\left(\frac{P_0}{P}\right)^n\right] \quad (\text{II.6})$$

En effet, plus  $n$  est élevé, plus la structure du solide est homogène. Dans le cas des charbons actifs, il est normalement compris entre 1,5 et 3, la valeur  $n = 2$  étant la plus fréquente (DR).

Ce modèle est empirique, mais le nombre de paramètres (trois) permet d'ajuster la forme d'isothermes de type I et de type II. Cette capacité à ajuster différentes formes d'isothermes a d'ailleurs encouragé de nombreux travaux pour trouver les bases physiques expliquant le succès de ce modèle (voir par exemple [75]). Il est également utilisé de façon intéressante pour l'extraction de chaleurs d'adsorption [76].

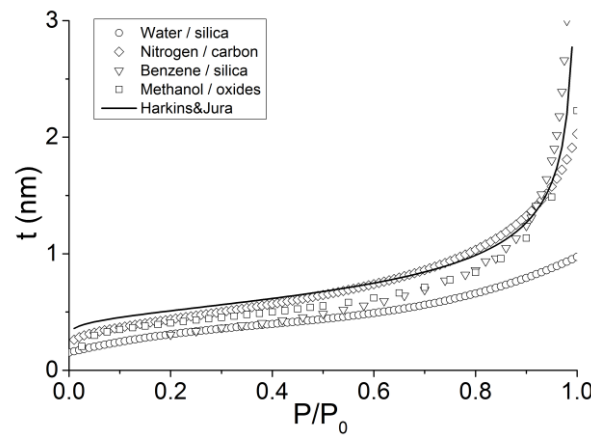
Pour le cas des micropores, on peut également citer la méthode analytique semi-empirique de Horwath et Kawazoe [77]. Cette approche est basée sur l'analyse statistique d'atomes d'azote

confinés dans des pores en forme de fente tels qu'on observe dans les charbons. Des extensions de cette méthode permettent l'étude de pores de géométries cylindriques [71, 72] et sphériques [80]. Cette méthode est fondée sur l'énergie moyenne d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbé ou « champ moyen » d'attraction, qui s'ajoute aux interactions sonde-sonde. Par des arguments thermodynamiques, Horwath et Kawazoe montrent que ce champ moyen est lié à la variation d'énergie libre au cours de l'adsorption, ce qui permet de donner une relation (équation (II.7)) entre la pression de remplissage et le diamètre effectif des pores  $d_p = l - d_a$  où  $d_a$  est le diamètre de la molécule adsorbée [81] :

$$\ln\left(\frac{P_0}{P}\right) = \frac{N_A}{RT} \frac{N_S A_S + N_S A_S}{\sigma^2(l - 2d_0)} \left[ \frac{\sigma^4}{3(l - 2d_0)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9(l - d_0)^9} - \frac{\sigma^4}{3(d_0)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9(d_0)^9} \right] \quad (\text{II.7})$$

Où les paramètres  $d_0$ ,  $\sigma$ ,  $A_S$  et  $A_a$  peuvent être obtenus à partir des propriétés de l'adsorbé et de l'adsorbant (diamètre de la molécule, nombre de molécules par unité de surface et constantes de Kirkwood-Mueller, obtenues à partir des valeurs de polarisabilité et de susceptibilité magnétique). Cette méthode nécessite donc des calculs très précis, difficilement conciliables avec une analyse de routine.

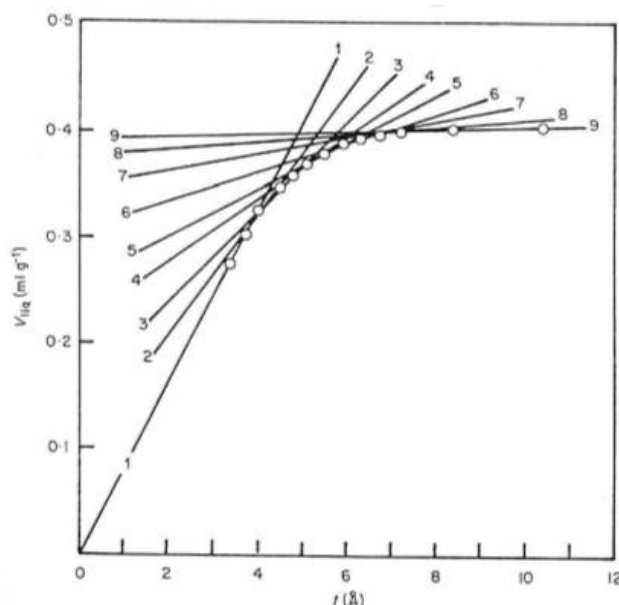
Dans ce travail nous avons utilisé la méthode MP (pour MicroPores), [82], qui permet d'obtenir rapidement une distribution en volume des tailles de pores. Cette méthode repose sur un isotherme de référence, dite  $t$ -curve qui doit être mesurée sur une surface plane et dense de composition identique au matériau à caractériser.



**Figure II.1.3.**  $t$ -curves obtenues pour l'adsorption (cercles) de l'eau sur de la silice [83], (diamants) d'azote sur du charbon actif [84], (triangles) de benzène sur silice [85], (carrés) de méthanol sur des surfaces d'oxyde [86] et selon le modèle de Harkins-Jura.

En pratique, la  $t$ -curve de référence est choisie dans la littérature, où les données sont souvent acquises sur des matériaux tels que le carbone graphite ou la silice. Etant donné que les différentes  $t$ -curves disponibles ont une forme similaire, et que les valeurs présentent un écart faible (Figure II.1.3), on utilise fréquemment un modèle tel que celui de Harkins et Jura pour tracer cette courbe de référence. Ce modèle permet de tracer l'épaisseur de la couche adsorbée en fonction de trois paramètres (le nombre de couches adsorbées, le taux de couverture et la surface spécifique) qui doivent être obtenus par ajustement de la courbe  $t$  expérimentale. Ce modèle est souvent donné sous la forme suivante, où l'épaisseur adsorbée  $t$  en nm ne dépend que de deux paramètres fixés et de  $P/P_0$  [87] :  $t = 10(13,99/(0,034 - \log(P/P_0)))$ .

Ce modèle ajustant raisonnablement les  $t$ -curves disponibles (Figure II.1.3), il permet donc d'appliquer la méthode MP. (a) L'isotherme d'adsorption en volume  $V_{ads}(P/P_0)$  est mesurée sur l'échantillon. (b) La  $t$ -curve  $t(P/P_0)$  permet ensuite de convertir ce isotherme en volume condensé en fonction de  $t$  (Figure II.1.4). Ainsi en prenant la pente de la courbe pour plusieurs intervalles de taille on obtient (c) une distribution en volume des tailles de pores ( $dV/dt$ ).



**Figure II.1.4.** Exemple de courbe du volume condensé,  $V_c$ , en fonction de  $t$  et de son traitement par la méthode MP [88].

Sur la figure II.1.4. La pente de la portion linéaire initiale de la courbe (droite 1) correspond à la surface microporeuse totale ( $S_{mt} = V_d/t$ ). Le segment linéaire 2 tracé entre les points  $t = 4$  et  $t = 4,5 \text{ Å}$  correspond à la surface restante développée par les micropores non encore complètement remplis. La différence entre ces deux surfaces permet ainsi de calculer le volume microporeux pour des micropores de taille comprise entre  $t = 4$  et  $t = 4,5 \text{ Å}$  soit pour un rayon hydraulique  $r_h = 4,25 \text{ Å}$ .

De façon plus générale, on peut écrire que le volume poreux  $V_p$  associé à une valeur de rayon  $r_h$  est donné par la relation :

$$V_p = (S_i - S_{i+1}) * \frac{(t_i + t_{i+1})}{2} \quad (\text{II.8})$$

avec :  $r_h = (t_i + t_{i+1})/2$  ; et  $S_i$  et  $S_{i+1}$ , les pentes de deux segments linéaires successifs. La relation entre  $r_h$  et la taille des pores dépend par ailleurs de la géométrie de ceux-ci (Tableau II.1.1).

**Tableau II.1.1.** Conversion du rayon hydraulique en taille de pore, selon la forme des pores.

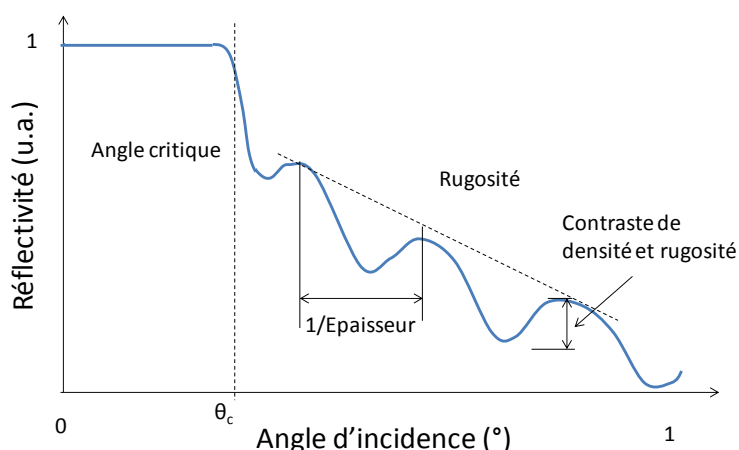
Forme	Dimension caractéristique	Rapport Volume/Surface	Relation entre la dimension caractéristique et $r_h$
En fente	Epaisseur $e_p$	$e_p/2$	$e_p = 2 r_h$
Cylindrique	Rayon $r_p$	$r_p/2$	$r_p = 2 r_h$
Sphérique	Rayon $r_p$	$r_p/3$	$r_p = 3 r_h$

Plusieurs molécules sondes ont été utilisées pour l'étude par EP, afin d'étudier le comportement de l'eau, mais aussi de solvants de polarité différentes (méthanol et toluène). L'étude des résultats obtenus par la méthode MP reposant sur la mesure de t-curves sera approfondie par modélisation moléculaire dans la partie VII.1.

### II.1.a.2. Réflectométrie de rayons X

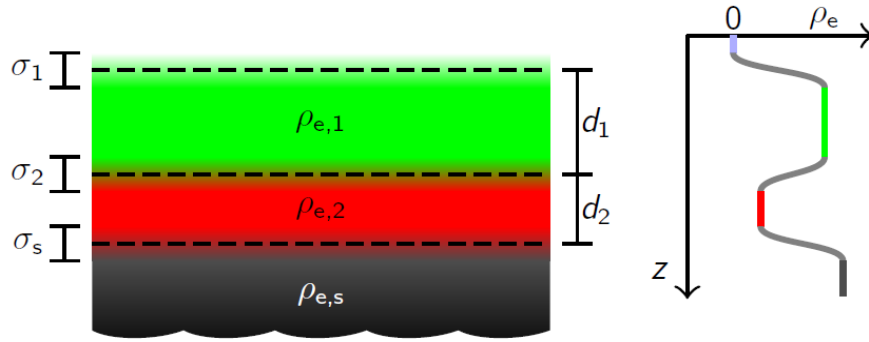
Le principe de cette mesure optique est d'étudier les interférences constructives et destructives, dues à la réflexion des rayons X ( $0,05 \text{ nm} < \lambda < 0,25 \text{ nm}$ ) sur une ou plusieurs couches minces, et sur l'interface avec le substrat. Du fait de la différence de densité entre les couches, des interférences constructives et destructives apparaissent. On travaille en incidence rasante ( $< 1^\circ$ ) pour optimiser la sensibilité aux couches de surface.

En dessous d'un angle dit « critique »  $\theta_c$  propre au matériau (dépendant de sa densité électronique, et donc de sa composition), la réflexion est totale (Figure II.1.5). Lorsque cet angle est dépassé, on observe une chute brutale de la réflexion et l'apparition des franges de Kiessig, dues aux interférences évoquées plus haut, dont la largeur dépend de l'épaisseur de la couche. Un calcul rapide permet de donner l'épaisseur recherchée à partir de l'espacement des franges de Kiessig :  $e = \frac{\lambda}{2\Delta\theta}$ , avec  $\Delta\theta$ , l'angle entre deux franges (en général calculé sur plusieurs franges),  $\lambda$ , la longueur d'onde de la radiation (généralement raie  $K\alpha$  du cuivre) et  $e$  l'épaisseur recherchée.



**Figure II.1.5. Réflectogramme** obtenu par RRX et influence des différents paramètres sur la forme de la courbe.

Les autres caractéristiques qui vont influencer sur la forme du signal sont la densité du matériau, et la rugosité de surface, et à l'interface. L'ajustement de ces paramètres, comme pour la technique d'ellipsométrie, vont permettre de modéliser le signal, et de remonter à ces paramètres en fonction de la différence au signal expérimental. Il faut noter que cette mesure est très sensible à plusieurs paramètres expérimentaux comme le réglage de l'angle incident, la largeur du faisceau de rayons X, la mesure du bruit de fond, ou le nombre de coups mesurés par point de la courbe [89]. Les méthodes de régression (Levenberg-Marquardt, algorithme génétique...) sont décrites et comparées dans [90], ainsi que la gamme de logiciels permettant actuellement d'appliquer ces méthodes en RRX.



**Figure II.1.6.** Propriétés sondées en RRX pour un empilement de  $i$  couches sur un substrat : (gauche) épaisseur  $d_i$ , densité  $\rho_i$  et rugosité  $\sigma_i$  et (droite) profil de densité obtenu par ajustement du réflectogramme, d'après [91].

L'ajustement du réflectogramme obtenu par RRX se fait par régression sur les différents paramètres évoqués plus haut. En effet, l'espacement des franges de Kiessig permet de retrouver l'épaisseur, l'angle critique dépend de la densité du matériau, et l'amplitude des oscillations du spectre est liée à la rugosité aux différentes interfaces (Figure II.1.6). Ainsi en fixant certains paramètres obtenus par calcul (densité électronique) ou mesurés (épaisseurs), on peut déterminer les autres grandeurs avec une grande précision (de l'ordre de l'Angström) du fait de la sensibilité de la technique.

Le couplage de cette technique à l'adsorption de gaz permet de mesurer la porosité, en quantifiant la proportion de matériau rempli par les molécules sondes [80, 81].

On peut évoquer une méthode similaire basée sur la réflectométrie de neutrons couplée à l'adsorption de gaz. Cette technique est particulièrement adaptée à l'étude des matériaux comportant de l'hydrogène, avec l'utilisation de molécules deutériées. Le contraste, lié à la section efficace des atomes peut ainsi être très important. L'adsorption de molécules deutériées est donc très clairement distinguable du matériau, ce qui n'est pas le cas pour des molécules organiques non deutériées. L'application de cette technique à l'étude de la diffusion de solvants dans les matériaux low- $k$  a montré qu'on pouvait extraire des résultats la distribution en profondeur des molécules adsorbées [94].

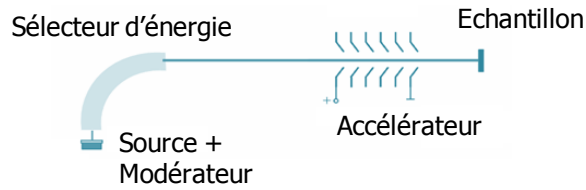
### II.1.b. Annihilation de positrons

Les techniques d'annihilation de positrons consistent à étudier les interactions entre matière (électrons) et antimatière (positrons, aussi appelés positons, ou antiélectrons). Le film étudié est irradié par un faisceau de positrons de quelques keV, générés dans un vide poussé à partir d'une source radioactive de  $^{22}\text{Na}$  (Figure II.1.7). Ces positrons sont sélectionnés en énergie, puis accélérés afin de faire varier la profondeur d'implantation et donc d'analyse.

En effet  $^{22}\text{Na}$  a une demi-vie de 2,6 ans, et se désintègre en émettant un positron, un neutrino et un rayon  $\gamma$ , selon l'équation (II.9) [95].



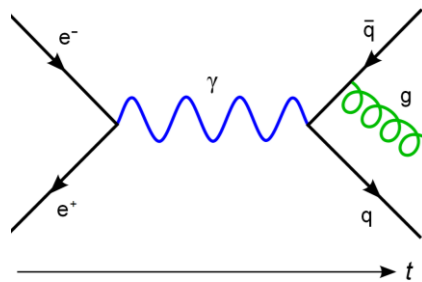




**Figure II.1.7.** Schéma simplifié d'un montage d'analyse par annihilation de positrons.

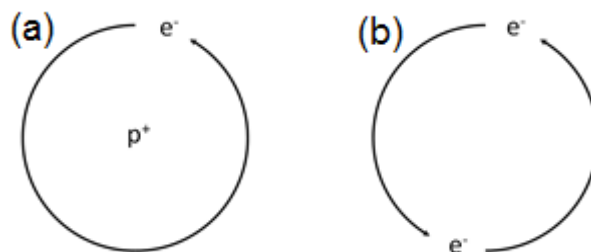
Les positrons sont alors filtrés en énergie par un feuillet de tungstène monocristallin ( $2\ \mu\text{m}$ ) afin d'obtenir une population monodisperse en énergie ( $E = 3\ \text{eV}$ ). Ils sont ensuite accélérés afin d'ajuster la profondeur de pénétration dans la couche. On assiste ensuite au phénomène de combinaison des positrons avec les électrons du matériau pour former un « atome exotique » hydrogénoïde, le positronium ( $\text{Ps}$ ).

Celui-ci est composé d'une paire électron-positron ( $e^-$ ,  $e^+$ ), et est instable avec une demi-vie de l'ordre de  $100\ \text{ns}$ . Son existence se termine avec une annihilation électron-positron, selon le diagramme de Feynman suivant (Figure II.1.8). Avec une certaine interprétation de la flèche du temps, Feynman avait par ailleurs suggéré que le positron représenté sur ce diagramme pouvait être interprété comme un électron voyageant à rebours dans le temps [96].



**Figure II.1.8.** Diagramme de Feynman correspondant à l'annihilation d'un positronium ( $e^-$ ,  $e^+$ ). La courbe sinusoidale bleue est le photon émis, qui devient une paire quark-antiquark, après quoi l'antiquark émet un gluon (représenté par l'hélice verte).

La paire électron-positron est comparable à un atome d'hydrogène (Figure II.1.9), ce qui montre qu'ils possèdent des rayons moyen semblables ( $3\ a_0$ ) mais des masses très différentes ( $m_H = 1.0080\ \text{uma}$ , et  $m_{\text{Ps}} = 0,00110\ \text{uma}$ ) [97].



**Figure II.1.9.** Représentation schématique (a) de l'atome d'hydrogène et (b) de l'atome exotique de positronium.

Le positronium représenté en Figure II.1.9 est appelé para-positronium ( $p\text{-Ps}$ ) d'après l'orientation des spins ( $\uparrow\downarrow$ ), constitue  $\frac{1}{4}$  des  $\text{Ps}$  obtenus et s'annihile en émettant deux photons  $\gamma$ , à l'inverse des

ortho-positroniums (o-Ps) de spins parallèles ( $\uparrow\uparrow$ ), constituant  $\frac{3}{4}$  des Ps et qui s'annihilent en émettant généralement trois photons  $\gamma$ . Le diagramme (Figure II.1.8) montre cette émission de photons  $\gamma$ , ce qui permet de mesurer deux propriétés de l'annihilation des Ps, l'énergie du photon et la durée entre la formation du Ps et son annihilation. Ceci donne lieu à deux familles de techniques, selon que l'on travaille en énergie (élargissement Doppler, DBAR) ou en durée de vie (spectroscopie de durée de vie, PALS).

L'application aux matériaux low- $k$  poreux a déjà été démontrée pour l'étude de la fabrication des couches [98] ou pour la quantification des modifications du matériau [89, 90].

### **II.1.b.1. Elargissement Doppler de la Radiation d'Annihilation (DBAR)**

L'élargissement Doppler est le décalage de fréquence d'une onde selon un déplacement de la source par rapport à la réception (son d'un véhicule en mouvement qui varie pour un observateur fixe). De la même façon, l'énergie des photons  $\gamma$  mesurée après annihilation des Ps varie avec la nature des électrons (de cœur ou de valence) avec lesquels sont liés les positrons. Ainsi les photons obtenus par annihilation d'un Ps (positron + électron de valence), auront une énergie d'annihilation de 511 keV (énergie de masse de l'électron). Par contre, les photons obtenus par annihilation d'un Ps (positron + électron de cœur) présenteront une déviation de la raie à 511 keV, du fait de la conservation du moment magnétique (liaison avec le noyau).

Ainsi il est possible de séparer les contributions de ces deux phénomènes, et d'obtenir d'une part une information sur la porosité (électrons de valence), et d'autre part une caractérisation de l'environnement chimique (électrons de cœur). On note que la largeur considérée pour la séparation des deux contributions n'est pas fixée dans la littérature, et on compare généralement les valeurs obtenues pour le substrat ( $\sim 0,5$  pour le silicium), afin d'avoir une base commune pour la comparaison de résultats.

Cette technique permet également de distinguer les annihilations dites «  $2\gamma$  » et «  $3\gamma$  ». L'annihilation  $2\gamma$  a lieu par phénomène de *pick-off*, lors duquel le positron (directement ou après formation de Ps) est annihilé avec un électron de la paroi d'un pore. L'annihilation  $3\gamma$  a lieu quand le o-Ps s'annihile dans un pore, ou dans le vide. Ceci permet de donner des indications sur la connectivité des pores, puisque les Ps qui peuvent diffuser jusqu'à la surface s'annihilent en  $3\gamma$ , alors que ceux confinés dans la couche auront tendance à provoquer une annihilation  $2\gamma$ . Le paramètre  $R$  (rapport  $3\gamma/2\gamma$ ) ci permet donc de sonder l'interconnexion des pores dans l'épaisseur de la couche et jusqu'à la surface.

### **II.1.b.2. Spectroscopie de durée de vie d'Annihilation de Positrons (PALS)**

Contrairement au DBAR, où on s'intéresse à l'énergie des photons, on mesure ici la durée de vie des Ps, entre la pénétration du positron dans le matériau et l'annihilation [101]. Les positrons ont une durée de vie limitée, et après interaction avec un électron, ils peuvent soit disparaître (annihilation), soit former un positronium (Ps).

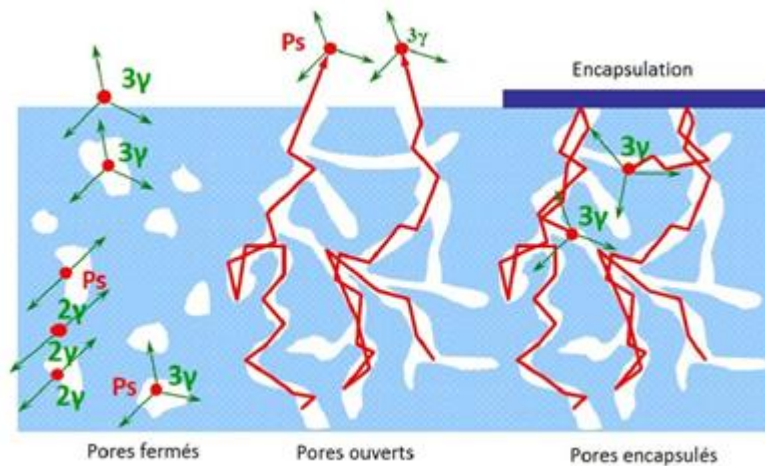
La durée de vie des Ps est mesurée par la technique de PALS, alors que dans le cas du DBAR on considère la radiation émise lors de l'annihilation. La première donne des informations sur la taille des pores et la structure, et la seconde sur la porosité totale.

Comme montré sur la partie gauche de la Figure II.1.10, dans un film non encapsulé contenant des pores ouverts et fermés, les Ps peuvent s'annihiler soit dans les pores fermés avec une durée de vie réduite, soit diffuser des pores interconnectés vers le vide avec une durée de vie caractéristique de 142 ns [101]. Sur la moitié droite de la Figure II.1.10, le réseau de pores interconnectés est encapsulé pour confiner les Ps à l'intérieur du film.

Une fois les composantes longues ( $\tau_1$  dans le vide) et courte ( $\tau_2$  dans le matériau dense) déterminées, la durée de vie  $\tau_3$  des Ps est alors associée au libre parcours moyen de diffusion. C'est le but du modèle de Tao-Eldrup (équation (II.10)), qui lie la durée de vie des positroniums au rayon de courbure  $R$  de l'espace libre ou de la porosité sondée [92, 93] :

$$\tau_3 = 0,5 \left[ 1 - \frac{R}{R + 1,66} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R + 1,66}\right) \right]^{-1} \quad (\text{II.10})$$

Il s'agit de transformer la distribution de durées de vie en distribution de taille de pores, ou plus spécifiquement le volume poreux spécifique en fonction du libre parcours moyen.



**Figure II.1.10.** Représentation schématique des différentes annihulations de positroniums observées lors d'une mesure d'annihilation de positrons, d'après [95]

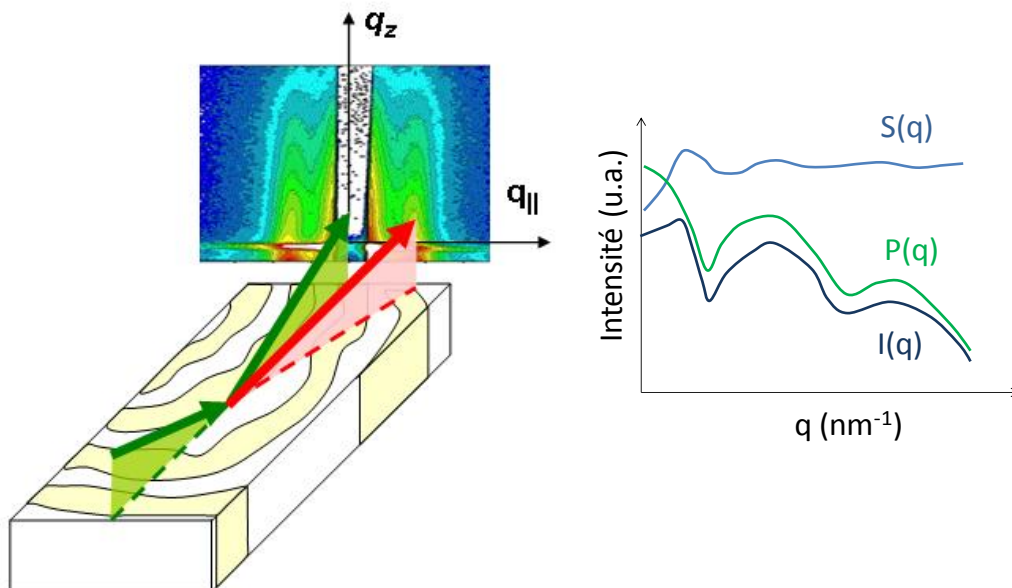
Ceci est effectué à partir d'une distribution de durées de vie de Ps  $(1/N_{Ps})(dN_{Ps}/d\tau)$ , déterminée en ajustant le spectre avec le logiciel CONTIN [104], qui permet de décomposer en plusieurs composantes de la durée de vie (annihilations dans le vide, dans le matériau et par *pick-off*). Une étape clé de la transformation est la correction qui doit être faite pour la diffusion et le piégeage préférentiels dans les pores de grande surface spécifique. De même, la durée de vie des Ps dépend légèrement de la géométrie des pores, et il existe donc une incertitude inhérente à ce phénomène.

### II.1.c. Diffusion centrale de rayons X en incidence rasante (GISAXS)

Le GISAXS est l'adaptation aux couches minces de la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS). C'est une technique de diffusion qui combine l'échelle nanométrique accessible par la diffusion de rayons X (SAXS), et la sensibilité de surface de l'incidence rasante (GID) [105]. La technique SAXS se base sur l'interaction élastique des photons avec les nuages électroniques. L'intensité diffusée par l'échantillon est mesurée en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$ , et fournit des informations sur la fluctuation des densités électroniques dans la matière (Figure II.1.11).

Au contraire de la réflectométrie de rayons X, on s'intéresse ici à la diffusion hors-spéculaire (en rouge), et non au faisceau réfléchi (en vert). Cette technique permet de sonder la porosité dans l'espace réciproque (ou espace de Fourier), et est semblable à la diffusion de rayons X « classique ». Les différences sont que le GISAXS nécessite généralement un rayonnement intense (synchrotron), car le volume sondé est faible (couche mince), et que le faisceau de rayons X est gardé à un angle très faible (rasant, ou *grazing*).

La mesure de l'intensité  $I_s$  permet de remonter à la densité, qui est donnée par  $d \approx \lambda/2\theta$ , avec  $\lambda$  la longueur d'onde (0,1 à 0,4 nm pour les rayons X et 0,1 à 2,5 nm pour les neutrons). Le formalisme sur lequel repose cette technique est détaillé par ailleurs [106], avec de nombreux exemples d'applications. Les applications aux matériaux low- $k$  sont habituellement utilisées en combinaison avec la RRX, qui permet de mesurer la densité du film [107].



**Figure II.1.11.** Représentation schématique (gauche) de la mesure GISAXS sur un matériau inhomogène, et (droite) coupe verticale (selon  $q_z$ ) du spectre GISAXS qui donne un spectre SAXS. L'intensité  $I(q)$  correspond à la contribution du facteur de structure  $S(q)$  (corrélation entre les pores) et du facteur de forme  $P(q)$  des pores. D'après [108]

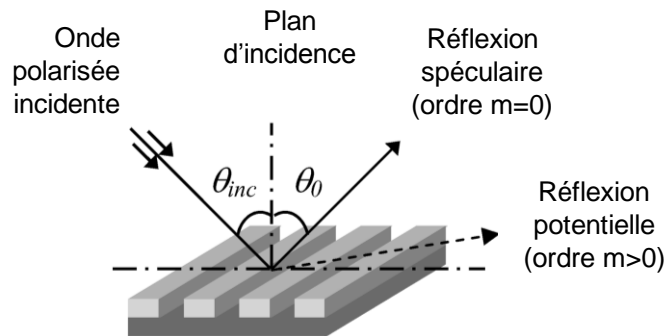
La pente de la courbe  $I(q^2)$  permet de remonter au diamètre des pores selon le modèle de Guinier. En effet, le facteur de structure est la transformée de Fourier de la forme des pores, moyennée sur la distribution en tailles [106]. Dans notre cas, le facteur de forme est constant, pour une distribution des tailles monomodale et une faible dispersion.

## II.2. Scatterométrie et caractérisation de couches architecturées

Développée au LTM & CEA-LETI [109], cette méthode consiste en un couplage des méthodes d'ellipsométrie porosimétrique, et de scatterométrie. Cette dernière est basée sur la diffraction de la lumière par une structure (motifs) périodique. Le couplage de ces techniques consiste en des mesures de diffraction de la lumière sur des motifs pendant l'adsorption d'un gaz dans le matériau. Pour la mesure, un échantillon où un motif de lignes parallèles (ou *gratings*) a été gravé, est placé dans une enceinte d'ellipso-porosimétrie, et on mesure un spectre semblable. La différence entre les spectres mesurés sur un échantillon plan et un échantillon à motifs vient de la diffraction de la lumière par le réseau périodique de motifs (Figure II.2.1).

Des premiers résultats [110] montrent que la modélisation de la réponse en scatterométrie (motif seul) et en EP devrait permettre de caractériser la porosité des flancs des lignes gravées dans le matériau.

Le développement de cette technique indirecte repose sur de nombreuses hypothèses [111]. En effet il est nécessaire de modéliser les différentes couches (indice optique  $n$ , et épaisseur  $e$ ), mais aussi la forme précise des motifs (hauteur, largeur, pente ou courbure (positive ou négative) des flancs des tranchées. Ainsi on a besoin fixer ces paramètres, par mesures au microscope électronique à balayage par exemple, car l'ajustement d'autant de paramètres n'est pas possible de façon rigoureuse. Pour pallier ce problème, on peut simuler par avance une « bibliothèque » de différents profils et matériaux, puis effectuer l'ajustement du spectre en fonction des paramètres contenus dans cette bibliothèque [110].



**Figure II.2.1.** Représentation schématique d'une mesure de scatterométrie, d'après [112].

Dans notre cas, la scattero-porosimétrie est utilisée de façon qualitative, en mesurant l'évolution des spectres au cours de l'adsorption de gaz. Ainsi on peut comparer les résultats obtenus sur des couches pleine plaque à ceux de motifs gravés.

### **III. Modélisation de l'adsorption**

Le phénomène d'adsorption est l'augmentation de la concentration de molécules à l'interface entre un solide et un gaz ou un liquide. Elle est à distinguer de l'absorption, qui consiste en la pénétration des espèces dans le volume du solide. C'est le phénomène d'adsorption qui nous intéresse pour comprendre par exemple la présence d'eau dans le matériau pendant son exposition à l'air de la salle blanche, où l'humidité relative (ou pression partielle d'eau) est fixée en permanence à  $P/P_0 = 0.4$ .

Comme nous l'avons vu dans la partie II.1.a, l'ellipso-porosimétrie repose également sur l'adsorption de gaz. Dans le cas de micropores (de rayon inférieur à 2 nm), la méthode MP sera utilisée pour extraire les tailles de pores, et repose sur l'obtention d'une courbe de référence sur un matériau dense. Celle-ci est généralement obtenue de la littérature, mais nous avons voulu étudier l'impact de la fonctionnalisation de surface sur cette courbe de référence. En effet notre matériau, et donc les groupements chimiques de surface sont modifiés au cours de l'intégration. Cette modification dépend de la porosité et on ne peut donc obtenir de matériau dense de référence dans ce cas. C'est pourquoi la modélisation moléculaire est un des seuls moyens d'établir ces courbes de référence, en s'appuyant sur des caractérisations physico-chimiques préalables pour déterminer l'état de surface à considérer.

Dans ce chapitre, nous décrivons les concepts et les techniques nécessaires pour modéliser un système composé d'une surface solide (plan, pore) et d'un réservoir de molécules de gaz. Ceci permettra de simuler la quantité de molécules de gaz adsorbé en fonction de la pression partielle imposée par le réservoir. Cette quantité pourra ensuite être utilisée dans la méthode MP pour l'analyse de la porosité (partie VII.2).

#### **III.1. Thermodynamique de l'adsorption**

La thermodynamique classique a été développée pour la fabrication de machines à vapeur au 19<sup>ème</sup> siècle, et est toujours utilisée pour la description des systèmes physico-chimiques. Dans notre cas, elle permet de décrire l'adsorption d'un gaz sur une surface, en dessous de la pression de vapeur saturante.

En thermodynamique, l'état d'un système est défini par un ensemble de variables telles que la température ( $T$ ), la pression ( $P$ ) ou le volume ( $V$ ). Ces variables d'état permettent de déterminer l'état d'équilibre du système. Les trois lois de la thermodynamique sont les principes centraux qui doivent être respectés par tous les systèmes considérés. Le premier principe affirme que l'énergie interne d'un système ne peut être créée ni perdue, *i.e.* l'énergie d'un système isolé est constante. Quand un système évolue d'un état à un autre, la variation d'énergie est indépendante du chemin suivi, et ne dépend que de l'état initial et final. L'énergie interne est donc dénommée « fonction d'état ».

Le second principe affirme l'existence d'une fonction d'état  $S$  appelée l'entropie, qui ne peut que croître pour un système isolé. Cette loi établit que l'évolution d'un système se fait de façon irréversible quand de l'énergie est dissipée durant la transformation. L'entropie est généralement associée au désordre du système, et par analogie avec la théorie de l'information [113], on parle aussi

du manque d'information sur le système. Ce principe implique que tout système isolé évolue spontanément dans le sens de la maximisation de l'entropie. De la même façon, un système non isolé évoluera spontanément dans le sens de la maximisation ou la minimisation d'autres fonctions d'état.

Si on considère un système qui peut seulement échanger de la chaleur avec son environnement, ce système est dit en équilibre thermique avec son environnement si sa température est constante et égale à celle de l'environnement.

Le troisième principe de la thermodynamique établit que l'entropie d'un système tend vers zéro quand la température tend vers zéro. Ceci donne une valeur de référence pour l'entropie, et la définition de température absolue. Toutes les propriétés thermodynamiques d'un système peuvent être dérivées de l'énergie interne et de l'entropie, comme la température  $T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{N,V}$ , la pression  $P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{N,S}$ , ou le potentiel chimique  $\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N_k}\right)_{V,S}$ . Ainsi la variation de quantité  $dN_k$  d'une espèce  $k$  au potentiel chimique  $\mu_k$  implique le transfert d'une énergie  $\mu_k dN_k$ .

Pour un tel système, le seul transfert d'énergie est le transfert de chaleur  $\delta Q$ , et d'après les deux premiers principes,  $dU = \delta Q \leq TdS \Rightarrow d(U - TS) \leq 0$ . Ainsi le système évolue spontanément pour minimiser l'énergie libre de Helmholtz  $F = U - TS$ . La minimisation de  $F$  est donc le moteur de l'évolution du système à température constante, comme la maximisation de l'entropie est celui de l'évolution des systèmes isolés.

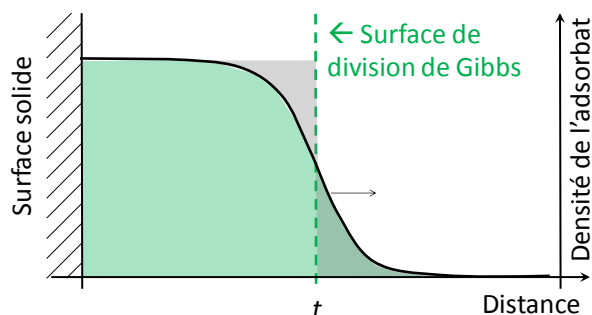
De façon similaire, pour un système qui peut échanger de la chaleur et de la matière avec son environnement, la variation d'énergie du système est la somme de l'échange de chaleur  $\delta Q$  et de l'énergie  $\sum_k \mu_k dN_k$ . Selon les deux premiers principes, à température et potentiel chimique constants,  $d(U - TS) - \sum_k \mu_k dN_k \leq 0$ . Ceci signifie qu'un tel système, en contact avec un réservoir de température et de potentiel chimique constants, va évoluer dans le sens de la minimisation de son grand potentiel  $\Omega = (U - TS) - \sum_k \mu_k dN_k$ . Enfin, les deux premières lois impliquent que l'énergie libre de Gibbs  $G = U - TS + PV$  sera minimale à l'équilibre.

D'un point de vue thermodynamique, on utilise le principe de Gibbs qui permet d'étudier l'interface d'un film adsorbé sur une surface réelle avec l'atmosphère. A cette interface, la densité varie selon la distance avec la surface, et il est pratique d'utiliser une interface fictive qui marque la séparation entre la phase adsorbée et l'atmosphère. Ceci est justifié à l'échelle macroscopique, et on attribue à cette interface les propriétés thermodynamiques classiques telles que l'énergie, l'entropie et l'enthalpie, adaptées à la nature bidimensionnelle de cette interface [114].

On considère un système composé de la phase adsorbée sur une surface solide, en équilibre avec un réservoir de molécules à la température  $T$  et au potentiel chimique  $\mu$  fixés. En utilisant la surface de séparation (ou de division) de Gibbs (Figure III.1.1), la minimisation du grand potentiel s'exprime comme suit :  $d\Omega = -SdT + \gamma dA - N_a d\mu_a = 0$ , avec  $N_a$  le nombre de molécules adsorbées.

Si on ajoute au système la surface solide sur laquelle le film est adsorbé, l'énergie interne  $U$  du système au cours d'une transformation devient [115] :  $dU_a = TdS_a - P_a dV_a + \gamma dA + \mu_a dN_a$ , où  $S_a$ ,

$V_a$ ,  $\gamma$  et  $\mu_a$  sont respectivement l'entropie, le volume, l'énergie de surface du solide et le potentiel chimique de la phase adsorbée.



**Figure III.1.1.** Représentation schématique de la surface de division de Gibbs.

La théorie de Frenkel, Halsey et Hill (FHH) suppose que le potentiel chimique de la phase adsorbée est égal au potentiel de la phase liquide, corrigée de l'interaction avec la surface  $U(r)$ . La différence de potentiel chimique vaut  $\mu_g - \mu_0 = k_B T \ln(P/P_0) = U(r)$ , avec  $\mu_0$  le potentiel chimique du gaz et du liquide, à la pression de vapeur saturante  $P_0$ , et  $U(r)$  l'interaction résultante de l'adsorption des molécules à une distance  $r$  de la surface, qui peut être approximée par une forme exponentielle de la forme  $\frac{\alpha}{t^n}$ . Ainsi on aboutit à la formulation générale :  $k_B T \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{\alpha}{t^n}$ , où  $t$  est l'épaisseur de la couche adsorbée, l'exposant  $n$  représente les interactions surface-molécules (avec  $2 \leq n \leq 3$ ), et où le paramètre empirique  $\alpha$  dépend de la densité atomique du substrat et des paramètres  $\epsilon$  et  $\sigma$  de l'expression des interactions de Lennard-Jones (qui seront détaillées en partie III.3.b).

### III.2. Mécanique statistique

La physique statistique a été développée afin de relier les propriétés macroscopiques, décrites par la thermodynamique, aux propriétés microscopiques des systèmes. L'état d'un système microscopique composé de  $N$  molécules est défini par l'état de chacune des particules, et on définit les propriétés thermodynamiques comme la température, la pression ou la masse volumique en termes de position et de vitesse des particules.

Ces positions et vitesses forment un micro-état, et le système est décrit par l'exploration des micro-états au cours du temps. Dans le cas où les particules sont des atomes ou des molécules, la description d'un système classique (par exemple  $1 \text{ cm}^3$  d'eau liquide) nécessite un grand nombre de paramètres ( $6 \times 3 \cdot 10^{22}$ ). Les déplacements des particules dépendent des interactions avec toutes les autres, et se font à une vitesse élevée ( $300 \text{ m.s}^{-1}$  pour les molécules d'eau à température ambiante). La mécanique statistique permet de relier ce comportement chaotique à l'échelle microscopique aux propriétés observables à l'échelle macroscopique.

La description d'un système à l'échelle macroscopique est donc accompagnée d'une perte d'information importante, mais la physique statistique permet de tirer parti du grand nombre de particules pour compenser cette perte d'information. En effet, la température, la pression ou la densité paraissent constantes à l'échelle macroscopique, mais ne sont que les valeurs moyennes des micro-états fluctuant à cause de l'agitation thermique. Ainsi on peut remonter aux propriétés



macroscopiques en effectuant une moyenne sur les probabilités de tous les micro-états possibles [116]. Boltzmann a défini l'entropie statistique comme fonction du logarithme du nombre de micro-états  $\Omega$ , et c'est Planck qui a donné son expression moderne [117] :  $S = k_B \ln \Omega$ . Gibbs a proposé une définition plus générale, basée sur les probabilités  $P_i$  de  $M$  micro-états [118] :  $S(\{P_i\}) = -k_B \sum_i^M P_i \ln(P_i)$ .

On peut montrer que l'entropie de Boltzmann est obtenue quand on maximise l'entropie du système, comme attendu d'après la seconde loi de la thermodynamique. En utilisant la méthode du multiplicateur de Lagrange  $\lambda$ , on montre que l'entropie est maximisée pour :  $P_i = \exp(-1 - \lambda/k_B)$ , c'est-à-dire pour une probabilité égale de tous les micro-états [119]. Pour un système isolé, les deux définitions de l'entropie sont donc équivalentes.

Ainsi, la mesure d'une grandeur  $A$  est exprimée par sa moyenne  $\langle A \rangle$  qui correspond à une mesure simultanée de cette grandeur sur un nombre suffisamment grand de systèmes identiques à l'équilibre. Grâce à cette moyenne, la variation temporelle (fluctuation du système entre les micro-états) ne fausse donc pas la mesure.

### **III.3. Modélisation moléculaire**

La modélisation (ou simulation) moléculaire permet ici, grâce aux principes décrits dans les sous-chapitres précédents, de calculer l'état d'un système composé d'une surface solide en contact avec un réservoir. L'adsorption de molécules de gaz en fonction de la pression partielle de gaz appliquée peut donc être connue sans avoir besoin d'effectuer les mesures expérimentales.

#### **III.3.a. Méthodes de modélisation moléculaire**

La modélisation moléculaire est une technique de calcul qui repose sur le calcul d'un grand nombre d'états d'un système. Ainsi en mesurant la moyenne d'un grand nombre de micro-états de ce système, il est possible d'extraire les valeurs des propriétés macroscopiques recherchées. Ici nous nous intéresserons particulièrement au nombre de molécules, à la masse volumique de la phase adsorbée, et aux variations d'énergie sous l'effet de l'adsorption.

Il existe plusieurs approches pour la modélisation (ou *simulation*) moléculaire, qui peut être fondées sur la physique quantique ou classique. La première consiste à modéliser un système à partir des propriétés quantiques des atomes. Il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger afin d'obtenir les fonctions d'onde et donc les densités de probabilité de présence des électrons. Les méthodes quantiques nécessitent des capacités de calcul importantes, et ne permettent pas de traiter des systèmes de plus de quelques centaines d'atomes, ou une durée de plus de quelques picosecondes. La théorie fonctionnelle de la densité [120], permet de considérer des systèmes plus grands (quelques milliers d'atomes) grâce à une reformulation du problème quantique. Dans le cas d'une approche classique, les orbitales électroniques ne sont pas considérées, mais seulement les interactions entre les atomes, ce qui augmente la taille des systèmes modélisables. Parmi les méthodes les plus utilisées sont la dynamique moléculaire et la méthode Monte Carlo.

La dynamique moléculaire consiste à résoudre et à intégrer au cours du temps les équations du mouvement pour toutes les particules du système. Ainsi on peut prévoir l'évolution du système au cours du temps, et mesurer les propriétés liées au temps, comme la diffusion d'espèces, par

exemple. Cette méthode est également coûteuse en temps de calcul, mais permet de traiter plusieurs dizaines de milliers d'atomes.

La méthode Monte Carlo (MC) consiste à simuler un système et à sonder aléatoirement (d'où son nom) les micro-états accessibles pour sélectionner l'état le plus favorable énergétiquement. Ceci est répété un grand nombre de fois afin d'extraire les propriétés thermodynamiques de façon statistique.

Au contraire de la dynamique moléculaire, la méthode MC ne permet pas de connaître l'évolution du système au cours du temps, du fait de la méthode de tirage aléatoire utilisée. En effet, pour obtenir aléatoirement les configurations du système à l'équilibre, on utilise l'algorithme de Métropolis [121]. Celui-ci consiste à effectuer une transition du système entre l'état  $a$  et l'état  $b$ , *i.e.* un déplacement des atomes, et/ou une insertion ou retrait d'atomes dans la boîte de calcul, et à calculer l'acceptation ou le refus de cette transformation. Ceci est fait en mesurant la variation de l'énergie interne  $\Delta U_{a,b}$  au cours de la transformation : si elle est négative, on accepte le passage, sinon, on applique une probabilité d'acceptation  $P_{a,b}$  égale au rapport des probabilités  $\rho_a$  et  $\rho_b$  des deux états.  $P_{a,b}$  est ensuite comparée à un nombre aléatoire  $\lambda$  dans l'intervalle  $[0, 1]$ . Si  $\lambda \leq P_{a,b}$ , le passage est accepté, sinon il est refusé. Les déplacements sont faits en choisissant une valeur de distance de déplacement  $\delta r$  pour les espèces considérées. Cette valeur doit être assez élevée pour sonder rapidement les micro-états accessibles, mais assez faible pour ne pas « manquer » un état métastable (minimum local d'énergie). En pratique on choisit une valeur permettant d'avoir 50 % d'acceptation des configurations proposées [122].

Même si la méthode MC ne permet pas de connaître l'évolution du système au cours du temps, elle est tout à fait adaptée à la modélisation des phénomènes d'adsorption puisqu'il s'agit d'une méthode permettant de décrire la thermodynamique du système. En effet, les isothermes sont des mesures de la quantité de molécules adsorbées à l'état d'équilibre avec un réservoir qui impose une température et une pression de gaz.

### III.3.b. *Ensemble grand canonique et potentiels d'interaction*

Pour modéliser l'adsorption d'espèces, il faut travailler dans un ensemble où l'échange de molécules entre le système et le milieu extérieur est permis, *i.e.* un système ouvert. On distingue plusieurs systèmes en thermodynamique, selon les propriétés thermodynamiques voulues (Tableau III.3.1).

**Tableau III.3.1.** Correspondance entre les définitions des systèmes thermodynamiques et les ensembles de physique statistique.

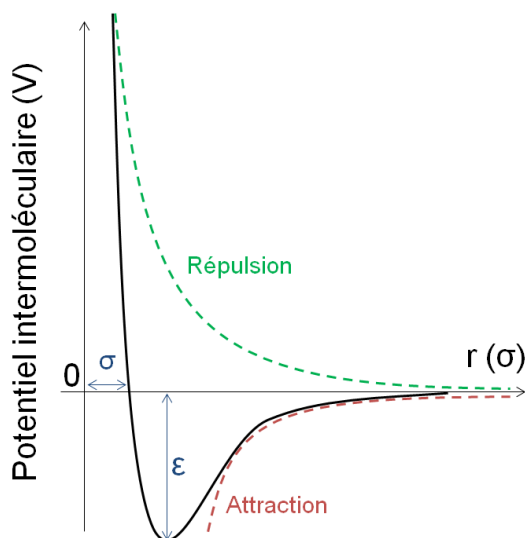
Thermodynamique	Physique statistique	Paramètres fixés
Système	Ensemble	
Isolé	Microcanonique	$N, V, E$
Isotherme	Canonique	$N, V, T$
Isotherme & Isobare	Isotherme & Isobare	$N, P, T$
Ouvert	Grand Canonique	$\mu, V, T$

L'ensemble équivalent en physique statistique est également donné dans ce tableau. Ainsi la méthode utilisée est appelée « Monte Carlo Grand Canonique » (GCMC), et le calcul de l'énergie du système repose sur la connaissance des potentiels d'interaction entre les espèces.

Pour décrire les interactions avec les surfaces, deux potentiels d'interaction sont utilisés pour décrire d'une part les interactions coulombiennes (charges partielles), et d'autre part les interactions de van der Waals (dipôles et forces de dispersion). Le potentiel de Lennard-Jones (Figure III.3.1) consiste en une contribution des forces de van der Waals, sous la forme d'une interaction attractive ( $\sim 1/r^6$ ) qui décrit les interactions dispersives, et une approximation du principe d'exclusion de Pauli, qui est lié à la répulsion entre les nuages électroniques des atomes ( $\sim 1/r^{12}$ ).

Le développement d'un potentiel pour une espèce (par exemple l'eau) nécessite un travail très important, car toutes les propriétés macroscopiques doivent être obtenues à partir de ces interactions. Ce développement nécessite donc de simuler de nombreuses expériences afin de tester la densité, les températures de changement de phase, la cristallisation, etc. pour l'espèce étudiée.

Nous avons donc utilisé les potentiels disponibles dans la littérature pour décrire les potentiels et les géométries des molécules des différents gaz, à savoir l'eau [132, 133], le méthanol [125] et le toluène [135, 136]. Les positions des atomes (géométrie) et les valeurs des potentiels d'interaction sont données en annexe. Finalement, on décrit chaque atome du système en y associant les charges partielles et les potentiels d'interaction correspondants. On note qu'on simplifie les groupements  $\text{CH}_3$  du méthanol et du toluène, modélisés comme un « gros » atome pour réduire le temps de calcul (modèle dit "*united atom*").



**Figure III.3.1.** Représentation du potentiel de Lennard Jones en fonction de la distance  $r$  qui sépare deux atomes.

Une fois les potentiels choisis, les interactions entre surfaces et molécules sondes peuvent être calculées, par exemple à l'aide des lois de mélange de Lorentz-Berthelot [137, 138]. Ces lois simples sont largement utilisées en modélisation pour limiter le temps de calcul, et permettent d'obtenir les valeurs  $\sigma_{ab}$  et  $\epsilon_{ab}$  des interactions de Lennard-Jones. On obtient donc  $\sigma_{ab}$  en effectuant la moyenne

géométrique de  $\sigma_a$  et  $\sigma_b$ , et on obtient  $\varepsilon_{ab}$  par la moyenne arithmétique de  $\varepsilon_a$  et  $\varepsilon_b$ , *i.e.*  $\sigma_{ab} = \frac{\sigma_a + \sigma_b}{2}$  et  $\varepsilon_{ab} = \sqrt{\varepsilon_a \varepsilon_b}$ .

On peut alors programmer le calcul de la simulation, en positionnant la surface solide dans une boîte de simulation, puis en imposant des conditions aux limites périodiques et un réservoir qui fixe la température  $T$  et la pression partielle de gaz (plus précisément sa fugacité, qui est égale à la pression partielle pour un gaz idéal).

Le système, composé au début du calcul de la surface et d'une seule molécule de gaz, va donc évoluer vers un état d'équilibre avec le réservoir. Dans le cas d'une isotherme d'adsorption, le nombre de molécules va donc augmenter jusqu'à se stabiliser (phase de thermalisation). On effectue ensuite un certain nombre de simulations (phase de production) afin d'obtenir la statistique nécessaire à l'extraction des paramètres recherchés. Les systèmes modélisés et l'exploitation des résultats sont décrits en partie V.3.

## **Partie B – Méthodes et techniques de expérimentales**

Dans cette partie seront décrites tout d'abord les conditions de dépôt et de post-traitement des échantillons. Les techniques expérimentales de caractérisation seront également décrites. Enfin, les systèmes simulés pour les « expériences numériques » d'adsorption de gaz seront présentés.

## **IV. Matériaux et procédés de fabrication des interconnexions**

Ce troisième chapitre porte sur les conditions expérimentales utilisées pour la fabrication des échantillons. Cela comprend les conditions des traitements représentatifs des procédés de fabrication tels que les plasmas de gravure, les chimies de nettoyage, et la CMP. Les machines utilisées pour leur fabrication étant calibrées de façon fiable et régulière, la reproductibilité des échantillons et donc des analyses est très bonne.

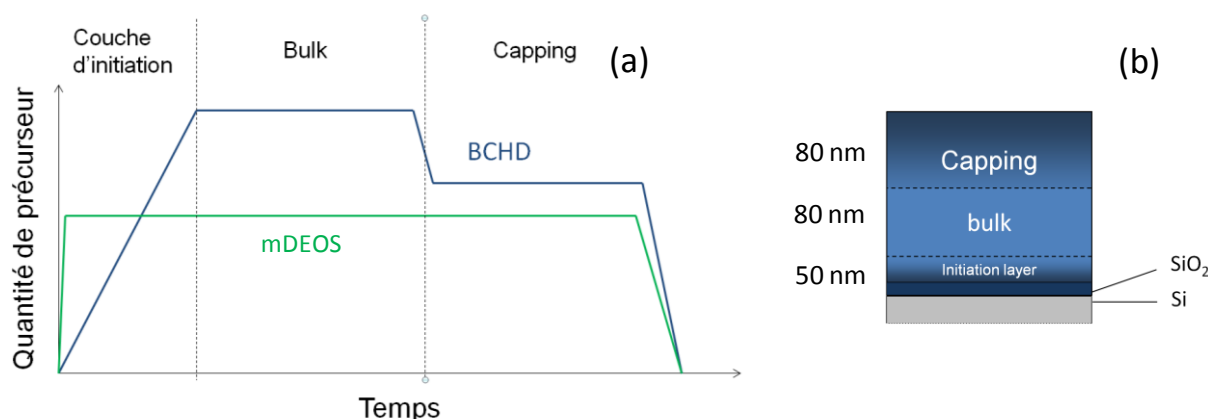
### **IV.1. Fabrication des échantillons**

Les échantillons de low- $k$  SiOCH sont obtenus par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) sur les substrats de silicium oxydés (oxyde natif ou PECVD). La méthode de PECVD consiste à déposer une couche mince à partir de précurseurs gazeux ou liquides (CVD), le plasma étant utilisé pour augmenter le taux de dissociation des précurseurs, et donc leur réactivité. Ceci permet d'abaisser la température du dépôt, qui est un facteur critique dans la fabrication des circuits intégrés : une trop forte température peut provoquer différents phénomènes néfastes, comme une diffusion non voulue de siliciures dans le FEOL, ou une recristallisation du cuivre, qui pose des problèmes de fiabilité dans le BEOL.

Les composés chimiques utilisés sont le diéthoxyméthylsilane (DEMS ou mDEOS) comme précurseur pour la matrice organosilicique et le bicycloheptadiène (BCHD, ou norbornadiène, NBD) pour la génération ultérieure de porosité (porogène). Le premier est pour générer la matrice du matériau en proposant un maximum de liaisons Si-O-Si, c'est aussi lui qui apporte les liaisons Si-CH<sub>3</sub> qui confère son hydrophobicité au film. Le second sert de gabarit pour l'obtention des pores, et est retiré pendant le recuit de la couche. Ce recuit, assisté par UV, sert à finir de réticuler la matrice et à désorber le porogène, à l'aide de lampes UV large bande (350 °C à 400 °C pendant 150 à 200 s).

L'empilement de référence (*stack*) est constitué de trois couches de porosité variable, qui sont obtenues en faisant varier les débits de précurseurs pendant le dépôt PECVD (Figure IV.1.1). En partant du substrat, la couche d'initiation est déposée à partir de mDEOS seul, puis le BCHD est incorporé progressivement. La couche la plus isolante (*bulk*) est ensuite déposée avec la proportion de porogène la plus importante. Enfin la proportion de porogène est diminuée pour obtenir le *capping*, la totalité de la couche est finalement obtenue par une seule étape de dépôt en ajustant les débits des précurseurs pour chaque sous-couche.

Afin d'étudier l'influence de la porosité, certains dépôts ont été faits selon les conditions de la couche *bulk*, de la couche *capping* ou de la couche d'initiation, prises séparément. Ceci permet d'étudier l'impact des différents traitements sur les différentes parties de l'empilement qui sont effectivement exposées au procédé durant la fabrication des circuits. Les recettes développées permettent d'obtenir des couches similaires au *bulk* ou au *capping*, avec des épaisseurs de l'ordre de 100 et 200 nm



**Figure IV.1.1.** (a) Schéma des quantités de précurseurs utilisées pendant le dépôt PECVD du *stack* et (b) schéma de l'empilement obtenu.

Ces couches sont ensuite exposées à différents traitements représentatifs de gravure par plasma, de nettoyage par voie chimique ou de polissage par CMP afin d'en évaluer l'impact.

Des échantillons spécifiques ont été produits pour la caractérisation de la structure par RMN du solide, à savoir des couches épaisses afin de récupérer une quantité suffisante de matériau sous forme de poudre par « grattage » du dépôt réalisé. La référence a été obtenue avec un dépôt de matériau *bulk* de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (l'épaisseur prévue étant de 800 nm, on note que le recuit n'est pas optimisé). Ceci permet d'économiser les plaques de silicium, qui ne sont pas réutilisables après grattage.

L'échantillon modifié par plasma consiste en un empilement de six couches : un premier dépôt de 100 nm est recuit, puis gravé par un plasma « *low-k etch* » jusqu'à atteindre une épaisseur de 40 nm. Une seconde couche de 100 nm est ensuite déposée, recuite et gravée de la même façon, et le procédé est répété pour les quatre couches supérieures. Pour la récupération du matériau, on gratte la couche à l'aide d'un morceau de silicium clivé proprement sous une hotte de sécurité, prévue pour les nanoparticules. Le grattage du matériau de référence est délicat, du fait d'une interface résistante avec la silice. Une poudre fine est obtenue, ce qui montre un comportement fragile de la couche. Au contraire, le grattage de l'empilement de couches modifiées est aisé, et on récupère des copeaux de matériau, ce qui montre un comportement plus ductile du polymère-plasma.

## IV.2. Chimies de nettoyages, traitements par plasma et polissage mécano-chimique

### IV.2.a. Traitements par plasma

Les équipements traitent plusieurs plaques simultanément dans les différents bâtis de gravure, reliés aux ports de transfert et de chargement. Les bâtis de gravure utilisés sont de type FLEX45, développés par LAM Research®. Ce sont des réacteurs plasmas qui fonctionnent par couplage capacitif, *i.e.* l'excitation du plasma est faite par deux électrodes placées au-dessus et en-dessous de la plaque.

Les procédés de gravure et de traitement de surface par plasma précédemment mentionnés dans le texte (partie I.2) sont effectués selon les conditions décrites dans le Tableau IV.2.1.

**Tableau IV.2.1.** Conditions expérimentales des traitements par plasma utilisés.

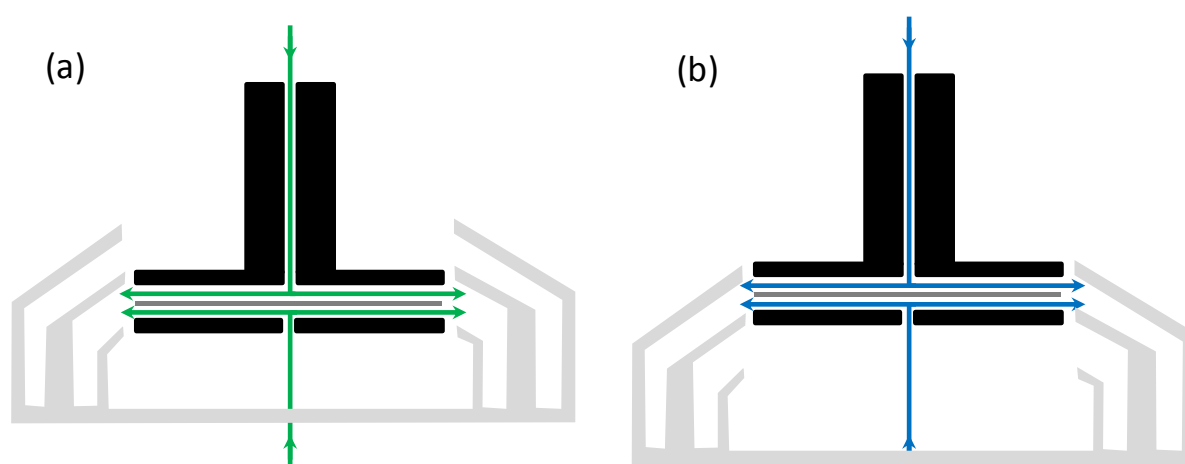
Procédé	Pression	Puissance	Gaz
Gravure SiO <sub>2</sub> (TEOS)	70 mT	27 et 60 MHz,	Ar / O <sub>2</sub> / C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> / N <sub>2</sub>
Gravure low- <i>k</i> etch	70 mT	2 et 60 MHz	Ar / O <sub>2</sub> / C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> / N <sub>2</sub> (débits de gaz différents de l'étape précédente)
Gravure TiN	250 mT	60 MHz	N <sub>2</sub> / CF <sub>4</sub> , haute température du substrat
Gravure SiCN open	60 mT	27 et 60 MHz	N <sub>2</sub> / CF <sub>4</sub>
Traitement CH <sub>4</sub>	45 mT	2 et 60 MHz,	CH <sub>4</sub> / N <sub>2</sub>
Déclampage :	70 mT	27 MHz	Ar

L'étape de gravure par ces différents plasmas est suivie par une étape de nettoyage par voie chimique à base d'acides dilués dont les conditions sont données dans le paragraphe suivant.

#### IV.2.b. *Chimies de nettoyages*

Les chimies de nettoyage sont dispensées dans des équipements plaque-à-plaque, qui ont remplacé les équipements multi-plaques pour éviter la contamination croisée. Le traitement automatisé des plaques une à une permet également de dispenser la chimie directement sur les plaques en rotation.

La buse de dispense (Figure IV.2.1) comporte plusieurs sorties qui permettent de dispenser des solutions de nettoyage, de l'eau désionisée pour le rinçage, et un flux d'azote pour le séchage. Ainsi les temps de traitement (1 min par plaque) sont comparables à ceux obtenus pour le nettoyage d'un lot de 25 plaques à la fois (30 min). Les équipements possèdent plusieurs chambres pour permettre d'optimiser ce rendement.



**Figure IV.2.1.** Schéma d'une chambre de nettoyage par voie chimique (a) dispense de chimies par le centre de la plaque sur les deux faces, et (b) dispense d'eau/IPa et de N<sub>2</sub> pour le rinçage et le séchage.

Pour le nœud 45 nm, la solution de nettoyage utilisée consistait en un mélange de HF et d'acide glycolique AG (à 60 °C pendant 40 s). Pour le nœud 28 nm, il s'agissait d'étudier un éventuel impact ou « signature » de l'acide glycolique, utilisé pour abaisser la consommation de matériau low-*k*, et de



limiter la durée du traitement afin de réduire la consommation de chimie. Les chimies de nettoyages en cours d'étude pour le nœud 28 nm au début de la thèse étaient donc une solution d'acide fluorhydrique dilué (dHF, 0,2 % en masse, 50 s à 20 °C), et une solution d'acide glycolique dilué (1 % en masse, 120 s à 60 °C). La première permet de décorrélérer les effets du HF et de l'AG, et la seconde d'évaluer l'efficacité de l'AG seul, qui est utile pour son action sur le cuivre et son faible impact sur le low-*k*, mais dont les propriétés de nettoyage sont moins bonnes qu'en mélange avec l'HF. Pour le 28 nm, la solution retenue aujourd'hui est un mélange AG/HF à 60 °C (pendant 10 s), afin de réduire la consommation de matériau low-*k* pendant cette étape.

#### **IV.2.c. Polissage mécano-chimique (CMP)**

Le polissage mécano-chimique étudié sur des échantillons pleine plaque consiste en la dernière étape du procédé de CMP. En effet, durant la CMP on retire différents matériaux, comme le cuivre (1<sup>er</sup> plateau), puis le dépôt barrière (*liner*) en TaN/Ta (2<sup>nd</sup> plateau), et le low-*k* (3<sup>ème</sup> plateau). Ce dernier n'est donc exposé que durant la dernière des 3 étapes de CMP. La composition exacte des suspensions (*slurries*) utilisées est protégée commercialement, mais on sait qu'elles consistent en une suspension de particules d'oxyde de cérium dans une solution acide ou basique. Ces suspensions comprennent probablement différents tensioactifs pour contribuer à maintenir l'état de suspension colloïdale dans le temps.

#### **IV.3. Restauration**

Les procédés de restauration étudiés ici sont des traitements de silylation en phase vapeur assistés par plasma. Un traitement de silylation consiste à remplacer les groupements hydrophiles silanol Si-OH, présents dans le matériau endommagé, par des groupements hydrophobes méthyle Si-CH<sub>3</sub>. Ceci a un double effet, celui de diminuer le nombre de liaisons polaires (donc la constante diélectrique), et celui de diminuer le nombre de sites d'adsorption accessibles aux molécules d'eau, également polaires.

Les procédés étudiés ici ont été développés par des équipementiers, et les détails confidentiels ne nous ont pas été communiqués. Des démonstrations ont été effectuées par aller-retour de plaques entre les sites. Dans le cas d'échantillons pleine plaque, deux traitements ont été appliqués.

Le premier procédé, identifié par « R1 », est effectué dans un bâti de PECVD et repose sur l'utilisation de silanes (inconnus) pour remplacer les Si-OH par des Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>. Dans ce cas, un rayonnement UV est utilisé en alternance avec la dispense de silane durant plusieurs cycles. On suppose que les gammes d'énergie des UV sont soigneusement choisies pour promouvoir la désorption d'eau et favoriser la condensation des Si-OH entre eux. En effet, il a été montré qu'un recuit assisté par UV dans la gamme 200-400 nm permet de condenser les silanols et d'obtenir une silice hydrophobe [130].

Le deuxième, qui sera nommé « R2 », est également effectué dans un bâti plasma, afin de traiter les silanols par PECVD. Il n'y a pas de puissance RF, contrairement au cas de la gravure, et les 25 plaques peuvent être traitées simultanément par le flux de précurseurs qui passe verticalement à travers les plaques. Le procédé CVD commence par un cycle de purge sous vide pour préparer le substrat, suivi de l'introduction d'azote dans la chambre. Ceci est répété plusieurs fois pour désorber l'eau et les

contaminants organiques ainsi que l'oxygène adsorbé. Cette étape permet de chauffer le substrat afin d'augmenter la réactivité de la surface. Différents composés silanes (inconnus) peuvent être utilisés, comme vu en partie I.3.b.

Dans le cas d'essais sur des produits fonctionnels, la démonstration des procédés de restauration nécessite plusieurs allers-retours des lots pour obtenir un produit testable entièrement restauré. Les étapes auxquelles interviennent ces traitements sont critiques en termes de temps de traitement (*Q-time*), et on ne mesure que l'effet de ce temps d'attente sur les échantillons. Un essai de traitement à une seule étape (post-gravure et post-CMP) a été fait pour caractériser l'impact sur les propriétés électriques sans être impacté fortement par le transport. Mais même dans ce cas, les résultats montrent surtout l'impact du temps d'attente (2 semaines), et les fuites diélectriques dues à la présence d'eau dans le matériau ne permettent pas de conclure sur l'efficacité du traitement. Dans ce travail, nous montrerons seulement les résultats des caractérisations pleine plaque.

## **V. Techniques de caractérisation et conditions expérimentales**

Cette partie traite des techniques de caractérisation utilisées durant la thèse. Etant donné leur nombre, il ne s'agit pas de faire une description approfondie de leur principe, mais plutôt de fournir les éléments relatifs aux conditions précises appliquées pour les analyses expérimentales et le traitement des données.

Nous verrons que dans le cas de couches minces, les techniques sont souvent indirectes, c'est-à-dire que le résultat est obtenu après comparaison de la mesure avec le résultat d'un modèle théorique. La différence est minimisée selon les paramètres que l'on souhaite obtenir, et on parle d'ajustement (ou *fit*) de la courbe expérimentale. Ainsi, il est souvent nécessaire d'employer différentes techniques, afin de confronter les résultats et de s'affranchir des biais propres à chaque technique.

### **V.1. Analyse chimique et structurale**

#### **V.1.a. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)**

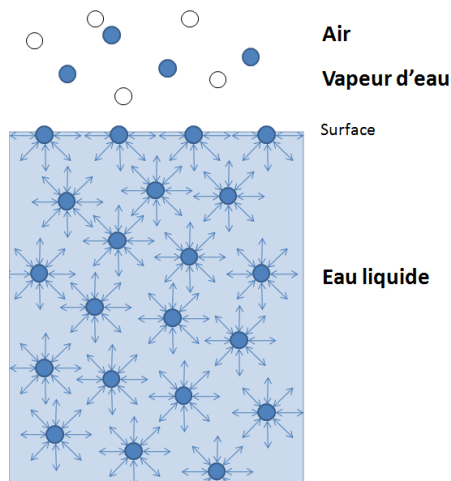
L'XPS est une technique d'analyse de surface non destructive, qui permet de déterminer quantitativement la composition élémentaire de la surface d'un échantillon. L'échantillon est irradié par des rayons X monochromatiques qui provoquent l'ionisation des atomes par effet photoélectrique [131]. Pour les matériaux low-*k* poreux, on a accès à la composition chimique de la surface du matériau analysé sur une profondeur de 10 nm environ. L'étalonnage est fait par comparaison avec des spectres d'analyses de référence.

L'analyse pour ces mesures était une analyse XPS classique, restreinte aux spectres de survol à cause d'une panne du canon à électrons. La précision de ces mesures pour l'analyse chimique était donc élevée (~20 %). Ces mesures ont été effectuées par Olivier Renault au CEA-LETI sur un spectromètre OMICRON, et l'analyse de fond continu a été effectuée par son doctorant Paul Risterucci.

#### **V.1.b. Angle de goutte et méthode OWRK**

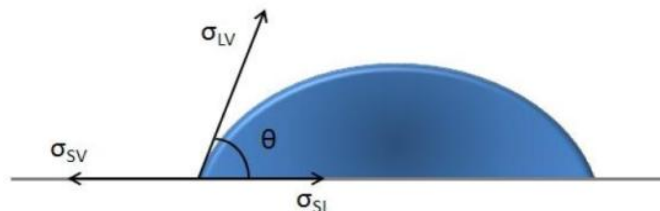
L'énergie de surface d'un solide donne de nombreuses informations sur le matériau : elle permet principalement de prédire le mouillage par des liquides, mais cette énergie est également liée aux propriétés diélectriques. La connaissance de ce paramètre est donc essentielle pour les problématiques étudiées, afin de travailler sur le nettoyage par voie chimique et ses conséquences sur les low-*k* en termes de phénomènes de diffusion.

L'origine de cette énergie est la différence de coordinence entre les molécules à la surface d'un milieu (Figure V.1.1). En effet, le nombre de molécules voisines de celles de la surface est plus faible que dans le volume. Il en résulte un excès d'énergie libre de surface.



**Figure V.1.1.** Origine de la tension interfaciale, exemple de l'interface eau-air.

A température et pression constantes, la tension superficielle est une constante ; ainsi lorsque la surface augmente, l'énergie libre de surface croît également. Or l'équilibre est atteint quand l'énergie libre est minimale, *i.e.* quand la surface est minimale, si on néglige la gravité. C'est pourquoi une goutte a une forme sphérique dans l'air, puisque cela correspond à la minimisation de sa superficie. On note également que l'énergie de surface dépend de l'agitation thermique des molécules et donc de la température. On peut illustrer les tensions interfaciales en montrant l'équilibre des forces dans le cas d'une gouttelette de liquide  $L$  sur une surface  $S$ , en équilibre avec la vapeur  $V$  (Figure V.1.2).



**Figure V.1.2.** Forces exercées sur une goutte mouillant un solide dans un milieu gazeux.

Les forces notées  $\sigma_i$  correspondent aux tensions interfaciales entre le solide et le liquide ( $\sigma_{SL}$ ), entre le liquide et le milieu extérieur ( $\sigma_{LV}$ ) et entre le solide et le milieu extérieur ( $\sigma_{SV}$ ). La tension interfaciale, ou tension superficielle, s'exprime en  $mN/m$  pour le cas de la projection sur une dimension. L'énergie de surface  $\gamma$  (exprimée en  $mJ/m^2$ ) est l'équivalent pour une surface  $A$ , et  $\gamma$  est reliée par l'équation (V.1).

$$\gamma = \sigma + A \frac{d\sigma}{dA} \quad (V.1)$$

La relation entre  $\gamma$  et  $\sigma$  vient du principe que l'énergie nécessaire pour augmenter l'aire  $A$  d'un solide de  $dA$  est  $\gamma dA$  et que le travail nécessaire doit être égal à l'augmentation de la surface totale  $A$  multipliée par  $\sigma$ . Ainsi l'énergie de surface est l'équivalent bidimensionnelle d'une pression tridimensionnelle, et la tension de surface est l'équivalent sur une seule dimension. En pratique, les valeurs d'énergie et de tension de surface sont les mêmes et seule l'unité change, puisque les valeurs sont données par unité de surface ou de longueur.

Plusieurs théories permettent d'exprimer le comportement d'un film adsorbé sur une surface, les plus utilisés étant le modèle de Brunauer, Elmet et Teller (BET) [132] et la théorie développée par Frenkel, Halsey et Hill (FHH) [104–106]. Nous reviendrons sur les différents modèles pour la description des résultats de modélisation moléculaire dans la partie VII.1.

Les propriétés de surface ont été sondées par mesure d'angle de goutte pour différents solvants (eau, diiodométhane et éthylène glycol). La connaissance des propriétés de ces solvants (Tableau V.1.1) permet d'obtenir ainsi l'énergie de surface du solide.

**Tableau V.1.1.** Energie de surface des solvants utilisés dans ce travail.

Solvant	$\gamma_L^P$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_L^D$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_L$ (mJ/m <sup>2</sup> )
Eau	51,00	21,80	72,80
Ethylène glycol	16,80	30,90	47,70
Diiodométhane	1,30	49,50	50,80
Méthanol	4,3	18,2	22,5
Toluène	0	28,5	28,5

La méthode choisie pour l'analyse d'énergie de surface est la méthode OWRK, qui distingue la partie polaire  $\gamma_L^P$  et la partie dispersive  $\gamma_L^D$  de l'énergie de surface  $\gamma_L$ . Elle nécessite l'emploi d'au moins deux liquides connus et permet de comparer aisément des surfaces de basse énergie et des surfaces de haute énergie sous réserve d'un mouillage partiel. Ces composantes dispersive et polaire correspondent respectivement aux forces de liaison de London (dipôles instantanés) d'une part, et aux dipôles permanents (Debye et Keesom) et liaisons hydrogène d'autre part. L'énergie d'une interface s'exprime selon l'équation (V.2), par la moyenne géométrique des énergies de surface du solide et du liquide.

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 \left( \sqrt{\gamma_S^D + \gamma_L^D} + \sqrt{\gamma_L^P + \gamma_S^P} \right) \quad (V.2)$$

En effet, les parties polaires des liquides sont déduites de mesures sur un matériau fortement hydrophobe (Teflon). On mesure ainsi une énergie uniquement dispersive, et la soustraction de l'énergie de surface totale donne la partie polaire. L'équation (V.2), combinée à l'équation d'Young-Dupré, permet d'exprimer la relation entre l'énergie de surface du solide et celle du liquide (équation (V.3)).

$$\frac{(1 + \cos(\theta))\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^D}} = \sqrt{\gamma_S^P} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_L^P}{\gamma_L^D}} + \sqrt{\gamma_S^D} \quad (V.3)$$

Cette équation est celle d'une droite ( $y=ax+b$ ), où  $x$  et  $y$  sont les valeurs d'énergie de surface des liquides employés, supposés connus, et les coefficients  $a$  et  $b$  sont les propriétés du solide recherchées. Une méthode de représentation graphique sous forme « d'enveloppes de mouillabilité » est donnée en annexe 3.

### V.1.c. Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol (ToF-SIMS)

La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (Figure V.1.3) permet de caractériser la composition chimique élémentaire et moléculaire de l'extrême surface (0,5 nm environ) des échantillons à l'état solide, sans exiger de préparation particulière. Elle est basée sur la détection des particules chargées (ions secondaires) produites sous l'effet d'un bombardement d'ions incidents (ions primaires). La nature des ions secondaires émis est liée à celle de la surface de l'échantillon.

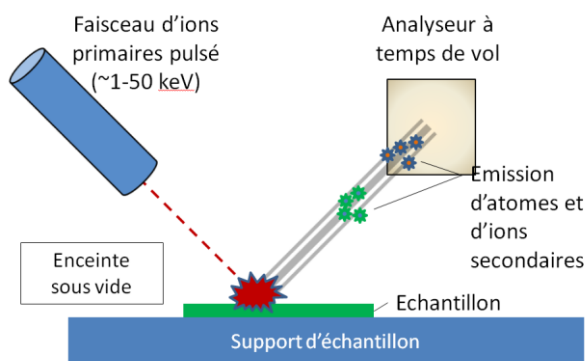


Figure V.1.3. Représentation schématique d'une mesure ToF-SIMS dynamique.

On peut également, en alternant les séquences d'acquisition et d'abrasion, tracer un profil de composition à très haute résolution en profondeur. L'intensité du faisceau d'ions primaires définit deux types d'analyses SIMS : *statique* et *dynamique*. Le SIMS statique utilise des intensités primaires faibles ( $I_p < 1 \text{ mA/cm}^2$ ), et la pulvérisation de l'échantillon est très faible ( $1 \text{ Å/h}$ ). Une fraction seulement de la première couche moléculaire (ou atomique) est consommée au cours d'une analyse. Le SIMS dynamique utilise des intensités de courant primaire ( $I_p > 1 \text{ mA/cm}^2$ ), l'abrasion de l'échantillon par pulvérisation est alors importante ( $> 10 \text{ μm/h}$ ).

Au cours d'une analyse, l'évolution du signal est suivie en fonction de la pénétration dans le substrat. On trace alors pour chaque espèce détectée un profil en profondeur qui donne une évolution des espèces en fonction de la profondeur. On utilise ici le SIMS en mode dynamique, en alternant des phases d'analyse avec des étapes d'abrasion progressive de la couche..

Des mesures ont été effectuées en partie à STMicroelectronics par Nathalie Drogue de l'équipe de métrologie, sur un équipement ToF-SIMS V (ION TOF), l'acquisition est faite en mode non-entrelacé (2 s pulvérisation/ 1 s pause) avec un temps de cycle de 50  $\mu\text{s}$ . Un point consiste en un scan de  $128 \times 128$  pixels. Un canon à électrons (*floodgun*) a été utilisé pour la compensation de charge, et la pulvérisation est faite grâce à des ions  $\text{Cs}^+$  à 1 keV sur une surface de  $350 \times 350 \text{ μm}^2$ . L'analyse est faite grâce à des clusters d'ions  $\text{Bi}^+$  à 25 keV sur une surface de  $100 \times 100 \text{ μm}^2$ .

Une seconde partie des mesures a été effectuée en collaboration avec une équipe du CEA-Leti, dont un étudiant doctorant, Riccardo Scarazzini, doctorant au Service de Caractérisation des Matériaux et Composants. Ici, le but était, en adaptant les conditions expérimentales d'analyse, d'obtenir une information chimique moléculaire plus complète, de manière à caractériser les mécanismes chimiques si possible plus finement. Les profils ont été acquis à l'aide d'un équipement ToF-SIMS V (ION TOF). L'analyse, qui sonde une surface d'environ  $100 \times 100 \text{ μm}^2$ , est faite par des clusters d'ions

Bi<sup>+</sup> accélérés à 25 keV. Une compensation des charges est également faite par un canon à électrons, et la pulvérisation est faite grâce à des ions Cs<sup>+</sup> à basse énergie (250 ou 500 eV) sur une surface de 300 x 300 μm<sup>2</sup> afin de minimiser les dommages infligés à la surface. La résolution était fixée à 128 x 128 pixels,. La résolution en masse pour ces conditions expérimentales était de 7274 pour C<sub>2</sub>OF<sup>-</sup> et 9697 pour SiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>.

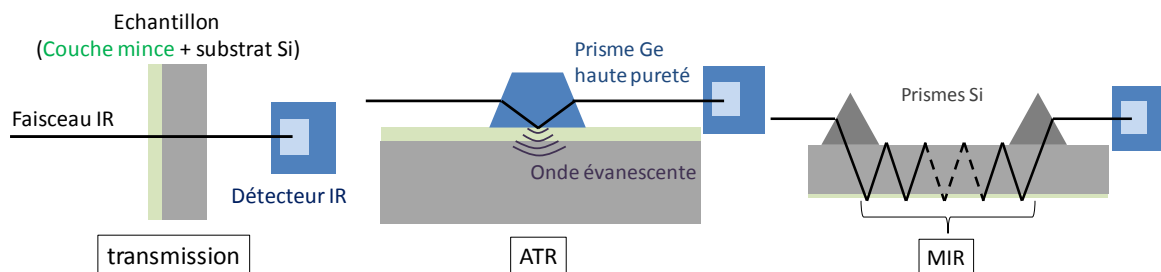
On obtient ainsi une intensité de comptage pour chaque pic ou fragment de masse (en unité de masse atomique) détecté; il convient ensuite d'attribuer ces pics aux fragments de matériau attendus.

#### **V.1.d. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), réflexions internes multiples (MIR), réflexion totale atténuée (ATR)**

Le FTIR est basé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau, et est couramment utilisée pour connaître la composition d'une couche mince [136]. Via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, cette technique permet d'analyser les liaisons chimiques présentes et leur variation selon les traitements du matériau. On interprète le spectre en repérant les bandes d'absorption, correspondant à différents types de vibration telles que l'élongation (*stretching*) ou la déformation (*bending*). En effet, pour trois atomes non alignés, on a deux modes d'élongation (symétrique  $\nu^s$  et asymétrique  $\nu^{as}$ ), deux modes de déformation dans le plan (rotation, ou *rocking*  $\beta$  et cisaillement, ou *scissoring*  $\delta$ ) et deux hors du plan (balancement, ou *wagging*  $\Omega$  et torsion, ou *twisting*  $\tau$ ).

Ces bandes caractéristiques étant connues, on se réfère à des tables, par exemple celle établie dans [137], pour retrouver les liaisons chimiques effectivement présentes dans la couche étudiée (Tableau V.1.2). On note que la chimiométrie (ou *principle component analysis*, PCA) est une méthode statistique qui permet d'exprimer les résultats obtenus par mesure FTIR par ses paramètres les plus importants (par exemple hauteur relative des bandes Si-OH, Si-CH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O). Cela permet donc de comparer rapidement les modifications du matériau low-k par des traitements proches [138].

Les mesures FTIR en transmission, ATR et MIR (Figure V.1.4), ont été effectuées au CEA-LETI avec Névine Rochat, sur un spectromètre à transformée de Fourier Bruker IFS 55, et les spectres ont été acquis entre 600 et 4500 cm<sup>-1</sup>. La ligne de base était mesurée sur un substrat vierge de silicium.



**Figure V.1.4.** Représentation schématique des différentes méthodes d'analyse infrarouge utilisées.

Afin d'améliorer la sensibilité à la couche mince, la méthode de FTIR-MIR consiste à utiliser un montage optique sur le même spectromètre, avec deux prismes en silicium plaqués sur la face arrière du substrat afin d'induire des réflexions du faisceau IR dans le substrat [139].

Un écartement entre les prismes de 6 cm (nécessitant donc un échantillon long de 7 ou 8 cm) est utilisé, la technique gagne ainsi deux ordres de grandeur de sensibilité par rapport au FTIR. Cette sensibilité correspond au nombre de réflexions sur la couche puisqu'en transmission, le faisceau ne traverse qu'une seule fois la plaquette. En contrepartie, la gamme spectrale exploitable est réduite de 2000 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  du fait de l'absorption du substrat. Ce mode permet d'exacerber la sensibilité à la présence d'eau et de contamination organique. La ligne de base était mesurée sur un substrat de silicium vierge.

**Tableau V.1.2.** Bandes caractéristiques des matériaux organosiliciques observables en FTIR.

Vibration	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )		Commentaires
	<i>Bulk</i>	<i>Bulk + Etch</i>	
$\nu^s\text{SiOSi}$	715	716	Réseau silicique
$\nu\text{SiC}, \rho\text{CH}_3$	774	773	$\text{Si}(\text{CH}_3)_1, \text{Si}(\text{CH}_3)_3$
$\nu\text{SiC}, \rho\text{CH}_3$	801	801	$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$
$\delta\text{HSiO}, \nu\text{SiC}, \rho^a\text{CH}_3$	839	841	Si-H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
$\delta\text{HSiO}, \nu\text{SiC}, \rho^a\text{CH}_3$	892	887	H-SiO <sub>3</sub> , $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$
$\nu\text{SiO}(\text{H})$		923	Groupements silanol
$\nu^a\text{SiOSi}$	1024	1044	Sous-oxyde, angle <144° RSiO <sub>3</sub>
$\nu^a\text{SiOSi}$	1051	1094	Réseau, angle ~144° SiO <sub>4</sub> SiCH <sub>2</sub> Si
$\nu^a\text{SiOSi}$	1119	1159	Cage, angle ~150° HSiO <sub>3</sub>
$\delta^s\text{CH}_3$	1273	1276	O <sub>3</sub> Si(CH <sub>3</sub> )
$\nu^a\text{OH}$		3225	OH de l'eau sans interaction avec son entourage
$\nu^a\text{OH}$		3425	OH de l'eau liée par une liaison H avec son entourage
$\nu^a\text{OH}$		3551	OH d'un silanol lié par une liaison H avec son entourage à
$\nu^a\text{OH}$		3672	OH d'un silanol sans interaction avec son entourage à

Le FTIR-ATR consiste à sonder la surface d'un échantillon, en utilisant une onde évanescente créée à l'interface avec un cristal de germanium configuré en réflexion interne totale. [140]. La profondeur de pénétration dans un matériau low- $k$  ( $n_{633\text{ nm}} = 1.37$ ) pour une longueur d'onde de 1000  $\text{cm}^{-1}$  (10  $\mu\text{m}$ ) est d'environ 2500 nm (équation (V.4)), d'après [141].



$$d_p = \frac{1}{2\pi k \sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2}} = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2}} \quad (\text{V.4})$$

Cette méthode permet de s'affranchir du spectre de référence correspondant au substrat, nécessaire en transmission. En effet, en transmission on peut être gêné par les épaisseurs différentes de substrat entre les échantillons, alors qu'en ATR, le substrat est sondé sur une épaisseur similaire pour tous les échantillons d'épaisseur semblable. Du fait du principe de la mesure, la sensibilité n'est pas aussi grande qu'en FTIR-MIR, mais la gamme spectrale est identique au FTIR, grâce à la transparence du germanium dans l'infrarouge. Le montage consiste en un prisme de germanium haute pureté, désoxydé avant chaque mesure, sur lequel une vis micrométrique permet de plaquer l'échantillon. Le faisceau IR du spectromètre Bruker IFS 55 est dirigé sur la base du prisme avec un angle de 71° afin d'obtenir une réflexion totale. Après une réflexion, le faisceau est dirigé vers un détecteur HgCdTe refroidi à l'azote liquide. La référence est mesurée en l'absence d'échantillon.

Ces techniques d'absorption infrarouge sont très largement utilisées pour l'étude des low-*k*, car sensibles aux liaisons du matériau et à la présence d'eau, et du fait que la mesure soit très rapide (quelques minutes). Il faut également noter que la forme de la bande d'absorption du réseau silicique (SiOSi) peut être modifiée en fonction de l'épaisseur de la couche, une très faible épaisseur pouvant contraindre les modes de vibration des liaisons Si-O-Si [142].

#### **V.1.e. Résonnance magnétique nucléaire (RMN)**

La RMN repose sur l'excitation des noyaux des atomes d'un matériau par un champ magnétique. Celui-ci provoque une circulation des électrons dans les orbitales moléculaires, ce qui crée des champs magnétiques locaux. Le noyau est alors perturbé par ces champs locaux, en plus du champ magnétique externe. La fréquence de résonnance magnétique du noyau est alors mesurée avec un « déplacement chimique » correspondant à ces perturbations. En pratique, on utilise généralement des séquences précises d'impulsions afin d'orienter les spins dans la direction voulue (pulse à 90°), puis de réorienter les différentes contributions des spins en précession (pulse à 180°), ce qui permet de limiter le déphasage inhomogène dû à l'échantillon réel.

Cette technique fournit des informations structurales détaillées *via* les déplacements chimiques dus aux interactions entre les atomes des molécules considérées. Les noyaux sont caractérisés par un spin nucléaire et un moment magnétique nucléaire, qui sont tous deux quantifiés :  $\mu = \gamma S$ , où  $S$  est le spin,  $\mu$  le moment magnétique nucléaire et  $\gamma$  le rapport gyromagnétique.

Les valeurs de  $S$  peuvent être prévues à partir du nombre  $p$  de protons et du nombre  $n$  de neutrons constituant le noyau : si  $p$  et  $n$  sont pairs,  $S = 0$  ; si  $p$  et  $n$  sont impairs,  $S$  est un entier ; et si  $(p + n)$  est impair,  $S$  est un demi-entier.

Si on applique un champ magnétique extérieur, les noyaux interagissent différemment suivant l'état de leur moment magnétique. Ils ont alors des énergies différentes, et on dit qu'il y a « levée de dégénérescence du niveau d'énergie ». Il faut noter que si  $S = 0$ , il n'y pas d'interaction possible et les noyaux correspondant ne peuvent pas être utilisés en RMN. Pour les diélectriques type SiOCH, les noyaux étudiés sont  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$ .

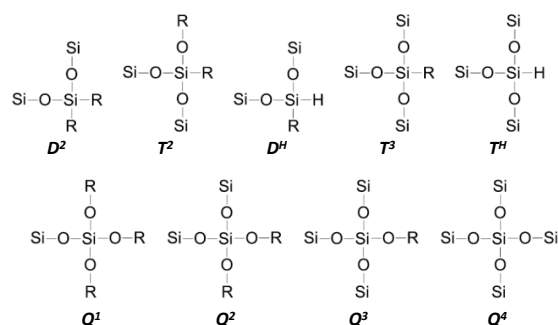
En pratique, le champ effectif ressenti par le noyau est diminué par un effet d'écran magnétique, dépendant de la place de l'atome dans la molécule. Sous un champ magnétique  $B_0$ , on a :  $B_{\text{effectif}} = B_0(1 - \sigma)$  où  $\sigma$  est appelée constante d'écran, et caractérise l'environnement du noyau.

Finalement, on aura autant de fréquences absorbées  $\nu_e$  qu'il y a de noyaux de spin  $\frac{1}{2}$  ayant un environnement différent. Les photons susceptibles d'être absorbés auront donc une fréquence légèrement plus faible que celle appliquée  $\nu_0$ . L'écart est de quelques centaines de hertz au maximum (sur une valeur de 100 à 200 MHz environ), et va permettre de caractériser l'environnement des noyaux étudiés. On définit pour cela le déplacement chimique :  $\delta = \frac{\nu_e - \nu_{TMS}}{\nu_0}$  où  $\nu_{TMS}$  est une fréquence de référence, celle des noyaux du tétraméthylsilane  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ . Ces noyaux présentent dans cette molécule la constante d'écran la plus élevée. L'intérêt de définir ce déplacement chimique qui est un rapport de fréquences, est qu'il est indépendant de  $B_0$  alors que  $\nu_e$ ,  $\nu_{TMS}$  et  $\nu_0$  le sont. Ses valeurs ne dépendront donc pas de l'appareil utilisé. Toutefois, il faut noter que la technique requiert une certaine quantité de matière (de l'ordre de 100 mg), ce qui nécessite dans le cas de couches minces de matériaux poreux, peu denses, de « récupérer » la couche mince par grattage.

Les spectres de RMN du solide ont été enregistrés par Daniel Lee au CEA-LETI, grâce à un spectromètre Bruker Avance II, opérant à 9,4 T ce qui correspond à une fréquence de Larmor de 399,9 MHz pour  $^1\text{H}$ , de 100,6 MHz pour  $^{13}\text{C}$  et 79,4 MHz pour  $^{29}\text{Si}$ . Cet appareil était équipé d'une sonde MAS (*Magic Angle Spinning*) de 4 mm, à large bande et double résonnance. Les spectres  $^1\text{H}$  ont été enregistrés avec une fréquence MAS de 12 kHz, et un délai expérimental de répétition de 1 s, et ont nécessité environ 1 min d'acquisition cumulées. La largeur de la gamme spectrale était de 30 kHz, la décroissance d'induction libre (FID) a été mesurée à 34 ms, et les périodes d'écho ont été fixées à un cycle de rotation. Cette séquence d'impulsions a été utilisée pour supprimer les signaux parasites provenant de la sonde. Les spectres RMN ont été enregistrés en utilisant une pulsation d'amplitude variable [143] sur le canal  $^1\text{H}$  et un délai de répétition expérimental de 1 s.

Les spectres mesurés par MAS en polarisation croisée (CPMAS) de  $\{^1\text{H}\}\text{-}^{29}\text{Si}$  ont été obtenus avec un temps de polarisation croisée de 4 ms, et une fréquence de rotation de 8 kHz, et ont nécessité environ 6 h d'acquisition cumulées. Ceux de  $\{^1\text{H}\}\text{-}^{13}\text{C}$  ont été obtenus avec un temps de polarisation croisée de 2 ms, et une fréquence de rotation de 15 kHz, et ont nécessité environ 20 h d'acquisition cumulées. La largeur de la gamme spectrale était de 30 kHz et la FID a été mesurée à 35 ms. Un découplage hétéronucléaire SPINAL-64 de 100 kHz a été utilisé pendant l'acquisition des FIDS pour les mesures CPMAS.

Les déplacements chimiques du  $^{29}\text{Si}$  ont été référencés indirectement par rapport au tétraméthylsilane (TMS), grâce à une référence externe de  $\text{M}_8\text{Q}_8$  ( $\text{Si}[(\text{CH}_3)_3]_8\text{Si}_8\text{O}_{20}$ ), et les déplacements chimiques de  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été référencés indirectement *via* une référence externe de glycine [144]. Les résultats en termes de réticulation de la matrice organosilicique sont donnés en utilisant la nomenclature standard (Figure V.1.5).



**Figure V.1.5** Classification et déplacements chimiques (ppm) observés sur le spectre RMN du  $^{29}\text{Si}$ , adapté de [145].

$M^x$ ,  $D^x$ ,  $T^x$  et  $Q^x$  sont utilisés pour désigner les atomes de silicium, selon le nombre d'atomes d'oxygène directement liés au silicium.  $x$  représente le nombre de ponts siloxanes effectivement formés par l'atome de silicium.

Les mesures en 2D obtenues par corrélation hétéronucléaire (HETCOR) [146] de  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  ont été enregistrées sous les mêmes conditions que les spectres CPMAS de  $\{^1\text{H}\}$ - $^{29}\text{Si}$  détaillées ci-dessus. Afin d'améliorer grandement la résolution dans la dimension  $^1\text{H}$ , un découplage Frequency Switched Lee Goldburg (FSLG) [118, 119] a été utilisé pendant la période d'évolution indirecte du proton. La durée expérimentale totale pour chaque mesure 2D était de 55 h. Chaque spectres 2D consiste en 128 points dans la dimension indirecte et une gamme spectrale de 18 kHz.

Les expériences de CPMAS ne sont pas directement quantitatives, mais on peut les rendre semi-quantitatives. En effet, en enregistrant plusieurs expériences CPMAS avec des temps de polarisation croisée différents, et en ajustant le changement d'intensité de chaque pic par une équation phénoménologique basée sur l'accumulation, puis la décroissance du signal, on peut obtenir une information quantitative (voir annexe 1).

## **V.2. Analyse microstructurale**

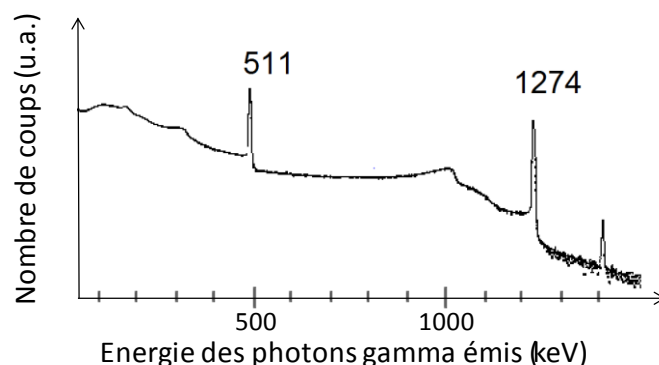
Le principe de ces techniques permettant d'accéder à des informations sur la porosité a été décrit en partie II.1, et on ne rappelle ici que les conditions expérimentales d'analyse.

### **V.2.a. Elargissement Doppler de la Radiation d'Annihilation (DBAR)**

Les mesures d'annihilation de positrons ont été effectuées par Nikolay Djourellov, et son doctorant Hristo Marinov, à l'institut pour la recherche et l'énergie nucléaire (INRNE-BAS) à Sofia en Bulgarie, car le dispositif d'accélération des positrons permettant l'analyse de couches minces (faisceau de positrons lents) est peu répandu en Europe. Le faisceau de positrons utilisé est celui qui avait été installé à l'Université de Gant et est décrit en détails dans la littérature [149].

Le faisceau de positrons a été réglé en position longitudinale, i.e. les positrons  $e^+$  arrivent perpendiculairement à l'échantillon, et le détecteur (germanium « haute pureté ») est placé derrière l'échantillon (~3 cm). Les échantillons ont été recuits 1h à 200 °C sous vide secondaire ( $\sim 10^{-6}$  mbar),

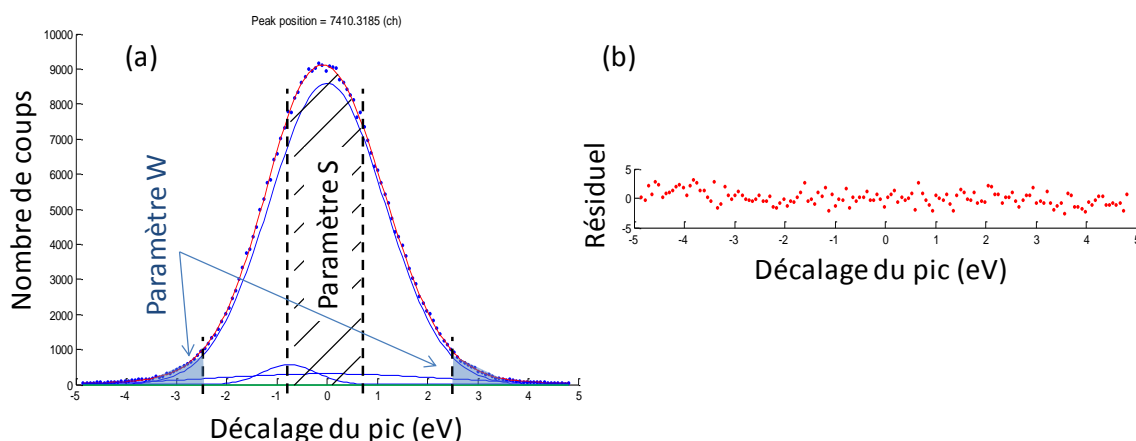
dans la ligne de mesure (*in-situ*). L'énergie du faisceau incident est ajustée entre 0,1 et 21 keV (ou moins, selon si la profondeur moyenne d'implantation atteint le substrat).



**Figure V.2.1.** Allure générale d'un spectre mesuré en DBAR. Le pic à 1274 keV est dû à la désexcitation du  $^{22}\text{Ne}^*$  avec émission d'un photon  $\gamma$ .

Le rapport  $3\gamma$  sur  $2\gamma$  (paramètre  $R$ ) est défini comme le rapport entre le nombre de coups dans une large région du spectre mesuré (345 à 497 keV) sur le nombre de coups du pic à 511 keV (Figure V.2.1). Ce paramètre donne des informations sur les positroniums qui quittent le matériau par des pores interconnectés, et s'annihilent dans le vide en 3 photons  $\gamma$ .

Le pic d'annihilation à 511 keV est élargi par effet Doppler après soustraction du fond continu (Figure V.2.2). On définit alors un paramètre  $S$  comme le rapport du nombre de coups au centre du pic ( $|\Delta| < 0,76$  keV, où  $\Delta$  est le décalage par rapport à 511 keV) sur le nombre de coups total du pic ( $511 \pm 9$  keV). Le paramètre  $W$  est le rapport entre les extrémités du pic ( $2,48 < |\Delta| < 10,3$  keV) sur le nombre total de coups du pic.



**Figure V.2.2.** (a) Points expérimentaux et ajustement du pic à 511 keV, et parties de la courbe intégrées pour le calcul des paramètres  $S$  et  $W$  ; et (b) nombre de coups résiduels après la soustraction des gaussiennes.

Le pic élargi par effet Doppler ( $511 \pm 7$  keV) est ajusté par une somme de trois gaussiennes  $G_1$ ,  $G_2$  et  $G_3$ , avec les largeurs de pic à mi-hauteur (*Full width at half maximum*, ou FWHM) suivantes :  $w_1 \approx 0$ ,  $w_2 \approx 2.3$  et  $w_3 \approx 5$  keV, en prenant en compte la résolution du détecteur Ge. La position du pic  $G_1$  est liée à l'annihilation des p-Ps. Si les Ps s'échappent du matériau, cette gaussienne sera décalée en énergie. Si les Ps sont confinés dans les pores, aucun décalage n'est observé. La principale contribution à toutes les décompositions provient de  $G_2$ , du fait de l'annihilation des Ps par *pick-off*,

et des annihilations des positrons avec les électrons de valence, alors que  $G_3$  correspond aux annihilations avec des électrons de cœur.

### **V.2.b. Spectroscopie de durée de vie d'Annihilation de Positrons (PALS)**

La spectroscopie de durées de vie d'annihilation de positrons (PALS) a été effectuée sur le même faisceau de positrons lents, avec une adaptation pour la mesure en temps de vie et non en énergie.

Le signal de départ pour la mesure de durée de vie est la détection des électrons éjectés par les positrons incidents (*kick-out*), et le signal de fin la mesure des photons  $\gamma$ . Le signal de départ est acquis par une galette de microcanaux (ou MCP pour *microchannel plate*). La largeur à mi-hauteur (FWHM) du spectromètre varie entre 320 et 400 ps, en forte corrélation avec l'énergie des positrons incidents (meilleur à forte énergie). Ainsi les mesures de PALS n'ont pas été effectuées en dessous de 0,7 keV.

### **V.2.c. Ellipso-porosimétrie**

#### **V.2.c.1. Ellipsométrie**

La méthode utilisée en ellipsométrie consiste à mesurer un échantillon non modifié, afin de modéliser précisément son indice optique dans la gamme d'énergies de la mesure (1.5 à 5.25 eV, soit 240 à 780 nm). Pour l'étude d'échantillons modifiés, l'indice optique est fixé pour la couche inférieure, non modifiée, et une couche supplémentaire est ajoutée au modèle. De cette façon, l'épaisseur modifiée peut être estimée, en fixant une épaisseur arbitraire dans un premier temps. L'indice optique de la couche de surface est alors ajusté, puis l'épaisseur laissée libre pour obtenir un meilleur ajustement. Malgré la corrélation entre les paramètres, on obtient alors les indices optiques et les épaisseurs modifiées pour les différentes étapes de la gravure par plasma. Dans le cas où plusieurs procédés plasmas sont appliqués, il n'est pas possible de différencier les modifications entre elles, puisqu'une partie du matériau modifié est gravé. Ainsi on ne peut appliquer le modèle d'une couche modifiée mesurée séparément dans celui de la couche modifiée par des traitements plasma successifs.

#### **V.2.c.2. Ellipso-porosimétrie**

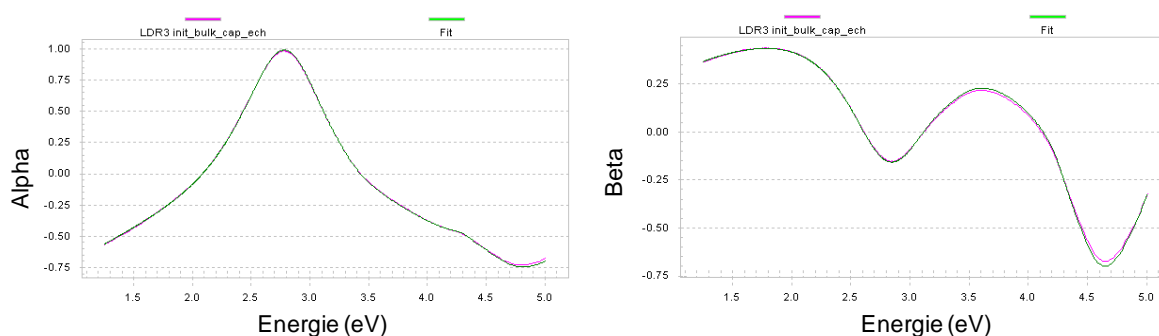
Pour la porosimétrie, trois adsorbats de polarité, tailles et tensions de surface différentes, à savoir l'eau, le méthanol et le toluène, ont été utilisés pour les mesures afin de mieux comprendre les interactions avec les matériaux poreux (Tableau V.2.1).

**Tableau V.2.1.** Propriétés des solvants considérés dans ce travail.

	Toluène	Méthanol	Eau
Moment dipolaire (D)	0.375	1.70	1.85
Masse molaire (g/mol)	92.14	32.04	18.02
Indice optique à 633 nm	1.492	1.329	1.331
Diamètre équivalent (Å) [150]	5.68	4.08	3.43
Enthalpie de vaporisation (kJ/mol) [144]	33.18	35.21	40.65

Les mesures d'adsorption par EP sont faites à l'aide d'un ellipsomètre spectroscopique et un système de pompage. Les appareils utilisés étaient deux ellipsomètres Sopra EP12 et Semilab GES5E. Le premier possède un système de mise sous vide automatisé, alors que le second est connecté à un système de pompe manuelle (Drytel 1025, Alcatel). La chambre est dégazée avant l'introduction de l'adsorbat et les échantillons recuits pendant 5 min à 200 °C.

La cellule étanche contenant l'échantillon est mise sous vide ( $8 \cdot 10^{-2}$  mbar) pour désorber les espèces présentes dans la porosité avant chaque mesure d'isothermes d'adsorption-désorption. Pour chaque pression partielle de gaz,  $P/P_0$ , le gaz pénètre dans le matériau et l'équilibre entre la phase adsorbée est atteint rapidement dans la plupart des cas. Pour ces mesures d'isothermes standard, on laisse un temps d'équilibre de l'ordre de la minute avant la mesure de chaque point de l'isotherme. La pression partielle est ensuite augmentée pour le point suivant, et ce procédé est répété jusqu'à atteindre une pression proche de la pression de vapeur saturante. Pour obtenir une isotherme complète, la branche de désorption est mesurée de la même façon, en pompant progressivement le gaz présent dans l'enceinte de mesure jusqu'au vide. L'ajustement des spectres des paramètres alpha et beta (Figure V.2.3), qui sont directement liés au déphasage  $\Delta$  et à la dépolarisation  $\Psi$ , est ensuite effectué pour obtenir l'indice optique de la couche.



**Figure V.2.3.** Paramètres ellipsométriques (a) Alpha et (b) Beta mesurés (en vert) et ajustement des courbes (en violet).

Finalement, une loi de mélange de type Bruggeman ou Lorenz-Lorentz permet de remonter à la proportion de gaz adsorbé (voir partie II.1.a.1).

### V.2.c.3. Ellipso-porosimétrie cinétique

Afin de mesurer les potentielles variations de cinétique d'adsorption selon les traitements du matériau, l'EP a été utilisée en mode cinétique. Pour cela, on travaille en temps et non en pression partielle, en ouvrant la vanne de gaz afin d'appliquer une pression partielle de 0,9 à un temps  $t$ . La mesure des spectres ellipsométriques au cours du temps permet ensuite de mesurer la cinétique de remplissage des pores par le gaz adsorbé. Afin de dater chaque isotherme, les temps de capture des spectres sont repérés par les dates de création des images acquises par la caméra.

### V.2.d. GISAXS

La diffusion de rayons X en incidence rasante a été effectuée au Synchrotron Européen (ESRF) à Grenoble durant un créneau de 48h avec Mireille Maret, responsable de la ligne. Ce créneau de mesures GISAXS sur la ligne CRG-BM02, a été obtenu suite au dépôt d'une proposition d'expérience. Le faisceau, d'une dimension (horizontale x verticale) de 100 x 250  $\mu\text{m}$  a été focalisé à la position de

l'échantillon. Les échantillons (couches de low-k épaisses de 50 à 200 nm sur silicium oxydé) avaient une dimension de 70 x 20 mm<sup>2</sup> afin que l'empreinte du faisceau soit contenue par le volume de l'échantillon, permettant une comparaison quantitative des spectres [151]. Le positionnement par rapport au faisceau a été fait grâce à la mesure de l'intensité réfléchie par un photomultiplicateur. Celui-ci était placé avant le *beamstop*, comme décrit dans [152]. Le montage était sous vide, afin de minimiser la diffusion du faisceau par l'air, et on a utilisé une énergie de 9,65 keV.

L'angle d'incidence était fixé autour de 0,116°, soit en-dessous de l'angle critique du silicium, afin d'exacerber la sensibilité à la surface de la couche. Dans les faits, l'ensemble de la couche est sondée, mais cela permet d'avoir une sensibilité optimale à la couche de low-k. Les motifs GISAXS ont été enregistrés grâce à une caméra CCD (FOC Roper Scientific) placée à 610 mm de l'échantillon de façon perpendiculaire au faisceau incident. Les motifs enregistrés dans le plan  $q_y q_z$  ( $q_y$  et  $q_z$  étant les composantes horizontale et verticale du vecteur de diffusion) sont la somme de 60 mesures de 100 s. Ces mesures sont corrigées du courant d'obscurité et du champ plan (variation de sensibilité des pixels) de la caméra. Le faisceau spéculaire était masqué par un *beamstop* vertical en tantale (3 x 50 mm).

#### **V.2.e. Réflectométrie de rayons X**

Les mesures de RRX ont été effectuées à l'IEM, sous la supervision de Arie van der Lee. L'équipement était un diffractomètre DRX Siemens D5000, dont le faisceau était focalisé par deux fentes de 0,1 et 0,05 mm. La hauteur de l'échantillon était réglée grâce à un micromètre pour obtenir une hauteur de faisceau sous le couteau de 18 µm, afin de s'assurer que l'empreinte du faisceau se situe seulement sur l'échantillon. L'ajustement de l'angle a été effectué avant chaque mesure par la mesure du maximum de l'intensité réfléchie (*rocking curve*) afin de régler le zéro en angle.

Le temps de comptage a été ajusté pour chaque gamme angulaire entre 0 et 4° pour obtenir un nombre minimum de 1000 coups. L'atténuateur utilisé aux petits angles (< 0,5°) a été retiré pendant la mesure quand le nombre de coups était insuffisant (< 1000) afin de garder une résolution suffisante en augmentant l'intensité réfléchie. Les spectres ont été ajustés en utilisant le module Motofit du logiciel Igor pro.

### **V.3. Modélisation moléculaire de l'adsorption**

Nous décrivons seulement ici les systèmes et l'extraction des résultats, les bases théoriques ayant été exposées en partie III.3.

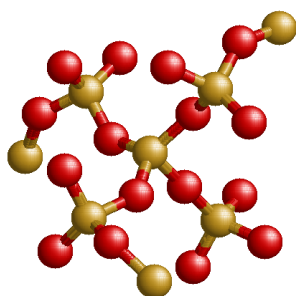
#### **V.3.a. Systèmes modélisés**

Comme nous l'avons discuté précédemment (cf. partie II.1), l'ellipso-porosimétrie (EP) est un outil de choix pour caractériser la porosité des matériaux low-k. Toutefois, dans le cas de matériaux microporeux, l'application d'un modèle simple pour obtenir une distribution de la taille des pores nécessite la connaissance préalable des courbes dites *t-curves* (voir partie II.1.a.1). Ces isothermes

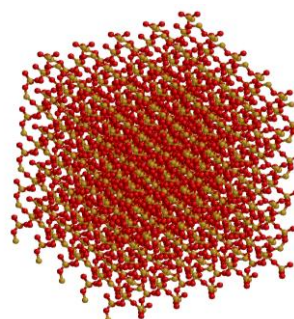
d'adsorption doivent être mesurées sur un matériau dense possédant une composition chimique identique au matériau à caractériser. Ceci est difficile expérimentalement pour nos matériaux de référence, puisque la réticulation de la matrice, et donc les groupements à la surface des pores, dépendent de la quantité de porogène inclus dans le dépôt et des conditions de dépôt PECVD. Le problème devient encore plus complexe pour les matériaux endommagés, pour lesquels la modification est en partie due à cette porosité.

Nous avons donc utilisé la modélisation moléculaire, plus précisément la méthode Monte Carlo dans l'ensemble Grand Canonique, décrite en partie III.3, afin d'obtenir ces isothermes d'adsorption sur surfaces planes (ou « *t*-curves ») de référence.

Un bloc de silice amorphe a d'abord été obtenu à partir d'une cellule de silice cristalline (cristobalite), montrée en Figure V.3.1. Cette cellule est dupliquée dans les trois directions de l'espace pour obtenir un bloc de silice cristalline (Figure V.3.2).



**Figure V.3.1.** Cellule unitaire de cristobalite utilisée pour la simulation moléculaire. Les atomes de silicium sont en couleur or, et ceux d'oxygène en rouge.

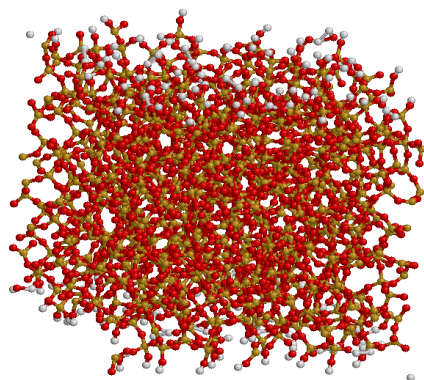


**Figure V.3.2.** Bloc de silice cristalline obtenu par duplication (5x5x5) de la cellule de cristobalite. Les dimensions du bloc de silice sont de  $3 \times 3 \times 3 \text{ nm}^3$ . Le code couleur est le même que pour la cellule unitaire.

Un recuit simulé a ensuite été effectué sur le bloc, *i.e.* la température du système a été fixée à 2000 K par modélisation dynamique moléculaire, afin de prendre en compte la cinétique des atomes du système. Le progiciel DL\_POLY Classics [153] et le potentiel d'interactions Carre–Horbach–Ispas–Kob (CHIK) [154] ont été utilisés pour cela. La silice a ensuite subi une trempe thermique pour garder la structure amorphe obtenue. Ceci est réalisé avec des séries de modélisations successives, en diminuant la température du système de 10 % à chaque série, jusqu'à atteindre la température ambiante (300 K). La durée de chaque modélisation est de 300 ps afin de permettre une relaxation du système.

Une structure de  $3 \times 3 \times 3 \text{ nm}^3$  est ensuite découpée dans le bloc pour être introduite dans la boîte de simulation choisie ( $3 \times 3 \times 10 \text{ nm}^3$ ). Les atomes d'oxygène ayant des liaisons pendantes en surface sont alors « passivés » avec des atomes d'hydrogène pour obtenir une surface de silice hydroxylée (Figure V.3.3), dite « SiOH ». La densité surfacique de groupements silanol obtenue de cette façon est de  $6.8 \text{ nm}^{-2}$ , soit une valeur standard pour une silice hydroxylée « réelle », puisqu'on mesure typiquement entre 3 et  $10 \text{ nm}^{-2}$  selon les silices [155].

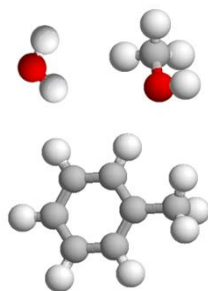




**Figure V.3.3.** Surface de silice amorphe hydroxylée utilisée en modélisation. Les atomes de silicium sont en couleur or, ceux d'oxygène en rouge, et ceux d'hydrogène en blanc.

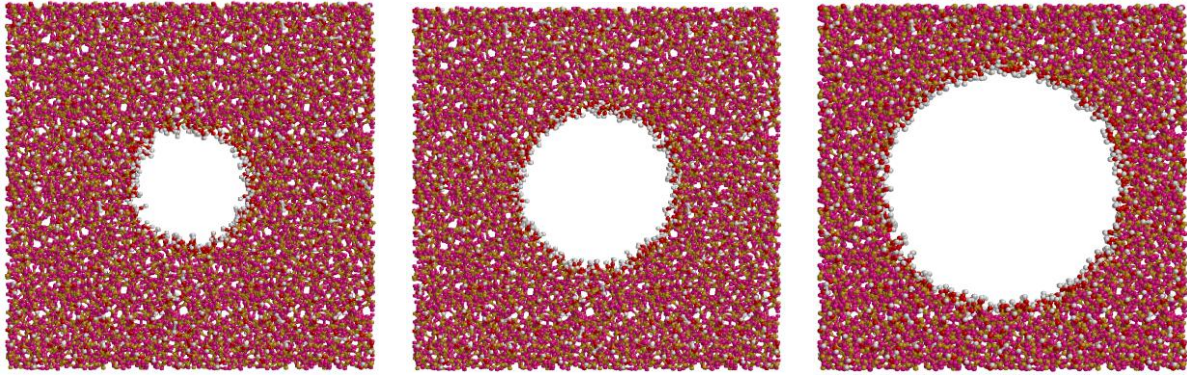
Deux autres surfaces ont ensuite été modélisées. La première, dite «  $\text{SiCH}_3$  », est obtenue en substituant les groupements OH par des groupements méthyle, dans le but d'être représentative du matériau low- $k$  non modifié. La seconde, dite «  $\text{SiCF}_3$  », est obtenue de la même façon, par substitution des silanols par des groupements trifluorométhyle ( $\text{CF}_3$ ).

La composition du matériau low- $k$  modifié par les procédés de fabrication des interconnexions n'étant pas précisément connue, deux taux de substitution des groupements silanol  $\eta$  ont été étudiés :  $\eta = 70\%$  et  $\eta = 100\%$ . Ainsi cinq surfaces fonctionnalisées de silice ont été fabriquées, et le calcul Monte Carlo permet d'obtenir les isothermes d'adsorption sur ces surfaces des trois molécules de gaz considérées (Figure V.3.4). Les potentiels utilisés pour la modélisation des interactions entre les molécules adsorbées et les surfaces sont issus de la littérature (voir partie III.3), et sont donnés en annexe 2.



**Figure V.3.4.** Molécules d'eau (haut à gauche), de méthanol (haut à droite) et de toluène (bas) utilisées en modélisation. Les groupements  $\text{CH}_3$  sont modélisés comme un seul (gros) atome.

L'effet du rayon de courbure a également été étudié par la modélisation de pores cylindriques. Trois pores ayant respectivement un diamètre de 2,4 nm, 3,2 nm et 4,8 nm (Figure V.3.5) ont donc été découpés dans des blocs de silice amorphe de  $100 \times 70 \times 70 \text{ nm}^3$ . A la surface des pores, les groupements silanol de surface ont été substitués comme dans le cas des plans pour obtenir les trois compositions de surface  $\text{SiOH}$ ,  $\text{SiCH}_3$  et  $\text{SiCF}_3$  ( $\eta = 100\%$ ).



**Figure V.3.5.** Pores modélisés pour l'étude de l'influence du rayon de courbure sur l'adsorption.

Finalement, tous les échantillons numériques considérés sont résumés dans le Tableau V.3.1.

**Tableau V.3.1.** Récapitulatif des échantillons modélisés.

Groupe de surface	Plan	Pore 2,4 nm	Pore 3,2 nm	Pore 4,8 nm
Si-OH	X	X	X	X
Si-OH et Si-CH <sub>3</sub> ( $\eta = 70\%$ )	X			
SiCH <sub>3</sub> ( $\eta = 100\%$ )	X	X	X	X
Si-OH et Si-CF <sub>3</sub> ( $\eta = 70\%$ )	X			
SiCF <sub>3</sub> ( $\eta = 100\%$ )	X	X	X	X

Treize configurations sont calculées pour chaque système, afin de modéliser l'adsorption à différentes pressions partielles de gaz  $P/P_0$ , avec  $P_0$  la pression de vapeur saturante du gaz. Ainsi on fixe la fugacité de chaque gaz utilisé pour avoir des points à la fois à basse pression partielle ( $10^{-3}P_0$ ,  $10^{-2}P_0$ ,  $5.10^{-2}P_0$  et  $0.1P_0$ ) et dans le reste de la gamme (de  $0.2P_0$  à  $P_0$  par pas de  $0.1P_0$ ).

### V.3.b. Extraction des résultats

Une fois les systèmes équilibrés, la quantité de molécules adsorbées est calculée comme la moyenne du nombre de molécules pour les 1000 dernières configurations Monte Carlo calculées. Ainsi on obtient le nombre  $\langle N \rangle$  de molécules adsorbées et l'énergie interne du système  $\langle U \rangle$  à l'équilibre thermodynamique, à partir des valeurs obtenues pour les 1000 dernières configurations simulées. La position des atomes étant connues, on peut également connaître la densité de la phase adsorbée en rapportant la densité de molécules présentes à la surface à la densité de la phase liquide (*bulk*).

La chaleur isostérique d'adsorption  $q_{st}$  est définie comme la chaleur libérée par le système au cours de l'adsorption d'une mole de molécules lorsque  $N_a$  atomes sont déjà adsorbés, et correspond donc à l'opposé de l'enthalpie différentielle d'adsorption. La chaleur d'adsorption peut s'exprimer par l'équation (V.5) [156]

$$q_{st} = k_B T - \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial \langle N \rangle} \simeq k_B T - \frac{\langle UN \rangle - \langle U \rangle \langle N \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}. \quad (V.5)$$

## **Partie C – Résultats et discussion**

Dans cette troisième partie seront présentés les résultats de caractérisation des dommages apportés aux couches minces de matériaux low- $k$  pendant les traitements de gravure, nettoyage et polissage pendant le processus de fabrication.

Nous nous intéresserons d'abord aux modifications de composition chimique, à l'aide de techniques spectroscopiques (FTIR et XPS). Les dommages causés par les différentes étapes touchent principalement les groupements silyle, dont la liaison Si-C est la plus fragile dans le matériau. Les liaisons pendantes réagissent ensuite avec des molécules d'eau de l'air pour former de silanols. Ces modifications provoquent un comportement de surface différent qui sera évalué par des mesures d'angle de mouillage.

Nous montrerons ensuite que les modifications ne sont pas limitées à la modification chimique, mais que la microstructure du matériau poreux est également modifiée. Les modifications du volume libre sont étudiées par EP, qui repose sur l'utilisation de différents modèles. Afin d'améliorer la précision des résultats obtenus par cette technique, l'adsorption de gaz a d'abord été modélisée à l'échelle moléculaire sur des surfaces silices fonctionnalisées. Les isothermes d'adsorption obtenues fournissent de nombreuses informations sur l'organisation des molécules au voisinage de la surface. En particulier, l'affinité sonde-surface varie quantitativement selon la composition chimique de surface. Nous utiliserons ces résultats pour étudier les tailles de pores, en confrontant les résultats obtenus par adsorption de gaz (EP) et par diffusion de rayons X (GISAXS). Finalement, le réseau poreux sera caractérisé par PALS et par EP cinétique afin de comprendre les paramètres régissant la diffusion de molécules dans la couche.

Finalement, les conclusions et recommandations concernant la fabrication des circuits intégrés seront présentées dans le dernier chapitre. Nous verrons que le développement des nettoyages doit continuer sur un mélange d'acides qui permet de limiter les modifications du matériau en gardant une efficacité suffisante. Les derniers développements de la scattero-porosimétrie (EP sur motifs de lignes parallèles) seront également exposés, et on montrera les similitudes en termes de modifications par rapport aux couches pleine plaque. Enfin, une comparaison de l'efficacité de deux procédés de restauration sera faite sur des matériaux low- $k$  endommagés de porosité variable.

## **VI. Analyse chimique et structurale**

L'analyse des modifications du matériau low- $k$  constitue le point central de cette thèse, et nous montrons ici comment on peut décrire ces modifications en utilisant plusieurs techniques complémentaires. En effet, la question sous-jacente au sujet de ce travail est la minimisation des modifications, et la réparation des dommages subis. Il est donc nécessaire dans un premier temps de caractériser les dommages avec assez de précision pour mesurer l'efficacité de tels traitements.

Cette partie décrit donc les propriétés chimiques (composition) et structurales (liaisons chimiques) des matériaux étudiés. La première sous-partie traite du matériau de référence (ou non-modifié), alors que dans la suite on s'intéresse à l'impact des différents traitements par plasma, par voie chimique ou par le polissage mécano-chimique.

Les propriétés sont étudiées en partant des propriétés « macroscopiques » de la couche, c'est-à-dire la composition globale, et les propriétés de mouillage observables par dépôt d'une goutte d'eau. On approfondira ensuite cette description à l'échelle atomique à l'aide de techniques de surface (XPS), ou définies en profondeur (ToF-SIMS). Enfin, on s'intéressera aux modifications aux modifications microstructurales du solide, *i.e.* la réticulation du réseau organosilicique.

Nous verrons que l'utilisation de chaque technique donne des résultats soit relatifs, soit indirects, et qu'il est nécessaire d'effectuer des recoupements entre les analyses afin de conclure. En particulier, l'analyse chimique présentée dans ce chapitre est à corréliser avec l'analyse « physique » (densité, porosité) qui sera présentée dans la partie suivante.

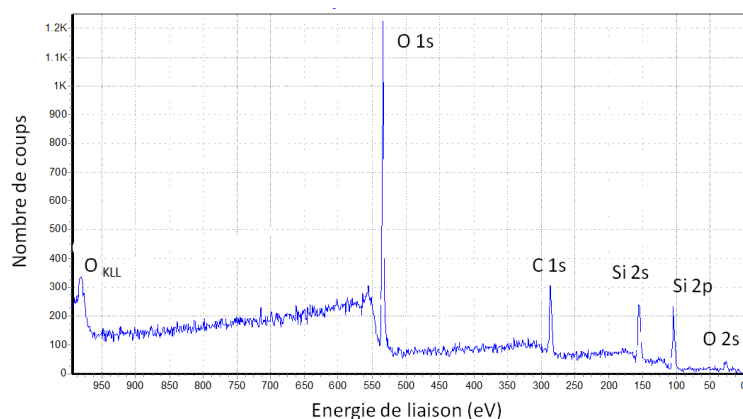
### **VI.1. Matériau de référence**

Le matériau de référence est un low- $k$  de type SiOCH non modifié. Il peut posséder différentes porosités, avec une composition toujours semblable, selon les conditions de fabrication décrites dans la partie I.2.b.

#### **VI.1.a. Etat de surface et mouillabilité**

Une première étape consiste à connaître les propriétés du matériau dans l'état non modifié, afin de comprendre les modifications subies par la suite.

L'analyse de surface par XPS est présentée en Figure VI.1.1. Pour chaque pic, on n'observe pas d'épaulement ni de séparation en plusieurs pics, ce qui correspond à une seule contribution par pic. Pour le silicium, cette contribution provient d'atomes engagés dans des liaisons Si-O et Si-C à 103,6 eV; pour le carbone, les contributions proviennent des liaisons C-Si, C-C et C-H à 285,2 eV (non dissociables à cause de la proximité des pics), et pour l'oxygène la contribution provient de la liaison O-Si à 533,5 eV. L'analyse chimique confirme la composition attendue : 35 %at. Si, 29 %at. O et 36 %at. C.



**Figure VI.1.1.** Spectre XPS mesuré sur un échantillon LDR3 *bulk* de référence.

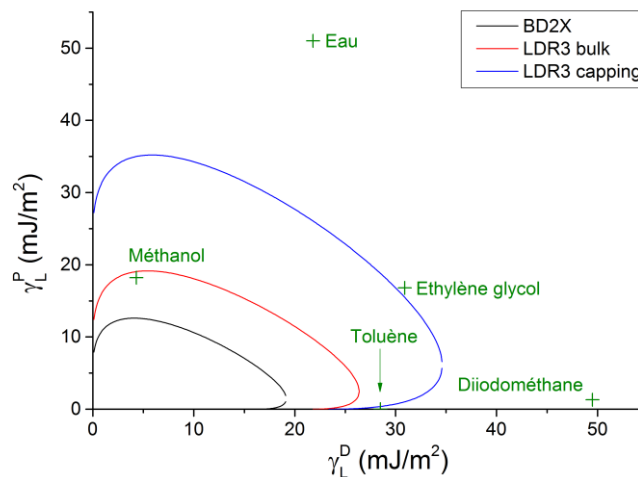
Afin de mesurer les propriétés de mouillage correspondant à cette composition, les énergies de surface ont été obtenues par mesures d'angle de goutte, comme décrit en partie V.1.b. Pour les matériaux *bulk* de référence, la surface étant composée principalement de groupements méthyle, l'énergie de surface est faible (22 et 32 mJ/m<sup>2</sup> à comparer à 55 mJ/m<sup>2</sup> pour la silice), et la contribution de la partie polaire est très faible comparativement à la partie dispersive (Tableau VI.1.1). Ceci résulte en une surface hydrophobe, comme le montrent les mesures d'angles de contact avec l'eau (pas d'étalement de la goutte). Une comparaison avec le low-*k* BD2X, utilisé pour les générations précédentes de circuits intégrés, montre une énergie de surface plus élevée pour le LDR3 *bulk*. Ceci est lié à la diminution de porosité entre les deux générations de low-*k*. En effet, la diminution de porosité, et donc de la surface spécifique (pour des pores de dimensions semblables), peut être vue comme une baisse de la densité surfacique de groupements méthyle en surface, à l'échelle de la goutte. De même l'énergie de surface du *capping* est plus élevée à cause du nombre moins important de liaisons méthyle.

**Tableau VI.1.1.** Energies de surface calculées pour une silice hydroxylée [157] et trois matériaux low-*k* non modifiés.

Échantillon	$\gamma_s^p$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_s^d$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_s$ (mJ/m <sup>2</sup> )
Silice hydroxylée	31	24	55
BD2X <i>bulk</i>	5,7	16,4	22,1
LDR3 <i>bulk</i>	9,8	21,7	31,6
LDR3 <i>capping</i>	24,5	23,5	47,9

Les enveloppes de mouillabilité correspondantes sont représentées en Figure VI.1.2, ainsi que les solvants qui ont été utilisés pour la caractérisation des low-*k* par adsorption de gaz, afin de prédire leur mouillabilité. La position des solvants sur ce graphe (+) donne plusieurs informations intéressantes pour cette étude.

D'une part, les solvants utilisés pour la mesure d'angle de goutte (eau, diiodométhane et éthylène glycol) ne sont pas dans les enveloppes de mouillage des différents low-*k*. Ceci est important pour avoir un angle de goutte mesurable (différent de 0°) pour la mesure d'énergie de surface. D'autre part, les solvants utilisés en ellipso-porosimétrie (eau, méthanol et toluène) ne sont pas tous situés dans les enveloppes correspondant au LDR3. Ceci indique que leur comportement ne sera pas toujours mouillant.

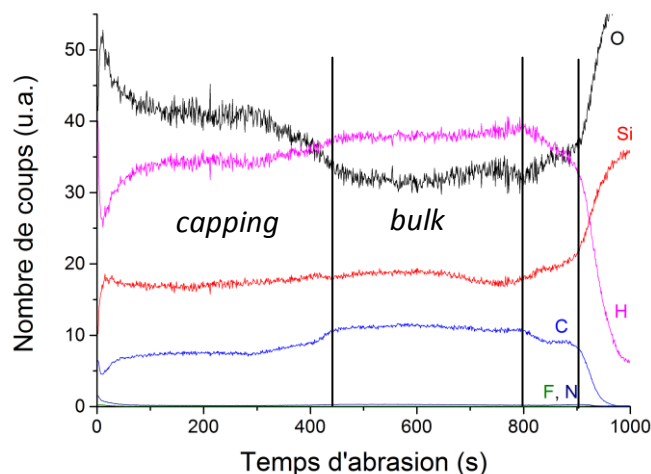


**Figure VI.1.2.** Enveloppes de mouillabilité pour trois matériaux low-*k* non-modifiés.

Selon sa position, le méthanol permettra bien de sonder la porosité de ces matériaux, alors que le mouillage par le toluène pourrait être incomplet et celui de l'eau mauvais. En ce qui concerne les chimies de nettoyage (solution aqueuses), ces enveloppes de mouillage indiquent que les solutions aqueuses ne diffuseront pas dans les pores du matériau (comportement non mouillant).

#### **VI.1.b. Composition chimique**

La composition élémentaire de la couche mesurée par XPS est limitée à la profondeur maximale d'analyse de surface (estimée à 10 nm), ce qui est intéressant pour une couche homogène. L'évolution en profondeur peut également être étudiée grâce au ToF-SIMS. La Figure VI.1.3 montre un exemple d'application à l'empilement réel utilisé durant l'intégration, composé de trois couches distinctes : une couche d'initiation dense, le matériau *bulk* et le *capping* intégré.

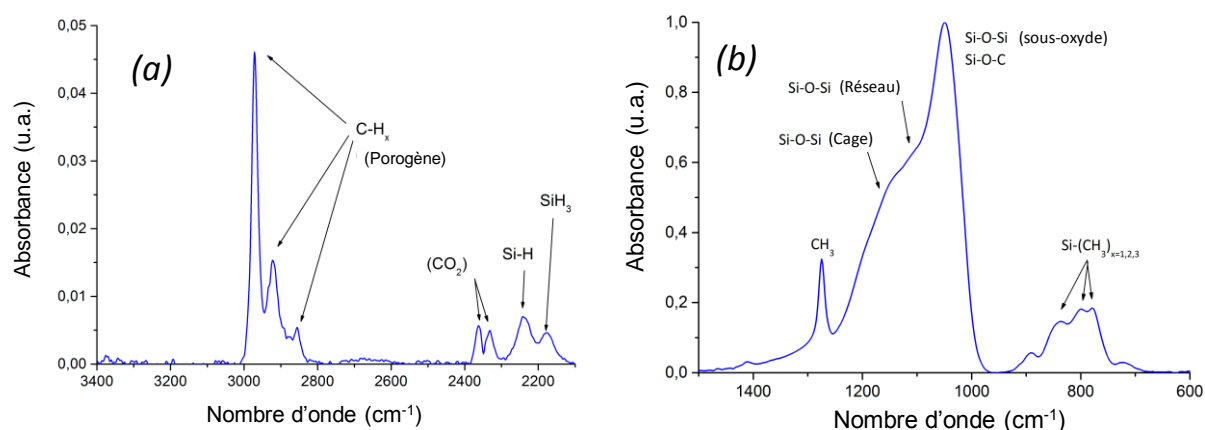


**Figure VI.1.3.** Profils élémentaires (Si, O, C, H, F, N) pour l'empilement tri-couche de référence (*capping* : de la surface à 400 s, *bulk* de 400 à 800 s et couche d'initiation de 800 à 900 s) sur silicium oxydé (au-delà de 900 s d'abrasion).

Le *capping* et la couche d'initiation, plus denses que le matériau *bulk*, sont composés d'une plus grande proportion d'oxygène au détriment des autres éléments (carbone et hydrogène). Ceci est

cohérent avec la quantité plus faible de précurseur porogène durant le dépôt. Le matériau obtenu après élimination du porogène est plus dense, et comporte donc moins de groupements méthyle et d'hydrogène à la surface des pores. La couche sous-jacente est une silice déposée par PECVD, et comporte une quantité non nulle d'hydrogène.

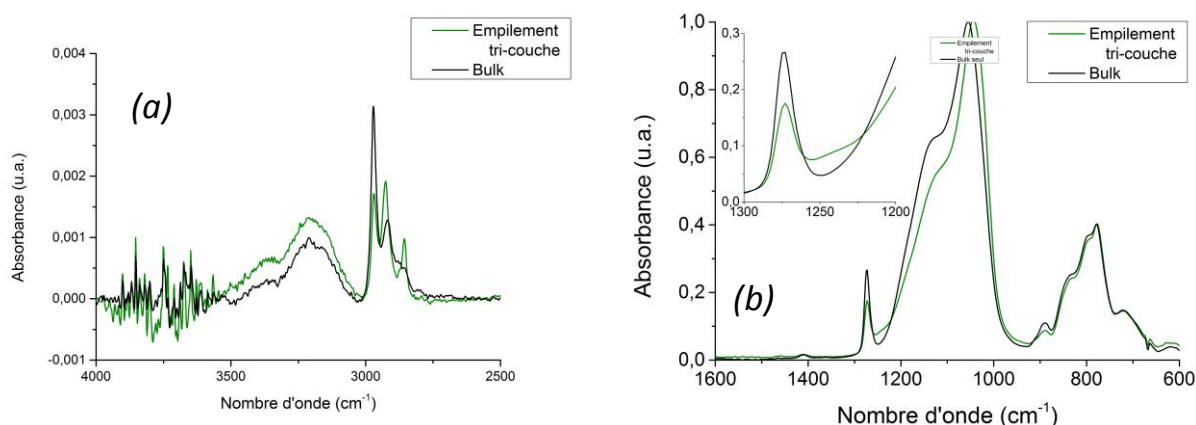
La spectroscopie infrarouge a été utilisée pour connaître de façon plus précise les liaisons chimiques présentes dans les matériaux low-*k*. La Figure VI.1.4 montre deux régions d'intérêt pour les matériaux organosiliciques, dont les vibrations caractéristiques ont été décrits en partie V.1.b. De 3400 à 2100  $\text{cm}^{-1}$  on observe des liaisons C-H<sub>x</sub> caractéristiques des résidus de porogène et de la contamination organique, ainsi que les liaisons Si-H du matériau ; et de 1500 à 600  $\text{cm}^{-1}$ , les ponts siloxanes Si-O-Si, et les groupements méthyle Si-CH<sub>3</sub> du matériau.



**Figure VI.1.4.** Spectres FTIR-ATR (a) du LDR3 *bulk* de 3400 à 2100  $\text{cm}^{-1}$ , et (b) de 1500 à 600  $\text{cm}^{-1}$ .

Les siloxanes peuvent présenter plusieurs configurations, selon le degré de réticulation de la matrice, et trois contributions sont identifiées : cage, réseau (*network*) et sous-oxyde (*suboxide*) [142]. Toutefois, plusieurs autres contributions interviennent dans le massif observé entre 1400 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ , notamment les liaisons Si-O-C autour de 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Ainsi n'est-il pas possible d'effectuer la décomposition de ces différentes bandes d'absorption de façon rigoureuse.

Pour un empilement tri-couche (avec un *capping* et une couche d'initiation), on enregistre des spectres d'absorption infrarouge similaires (Figure VI.1.5).



**Figure VI.1.5.** Spectres FTIR-ATR du LDR3 *bulk* et de l'empilement tri-couche de référence (a) de 4000 à 2500  $\text{cm}^{-1}$ , et (b) de 1600 à 600  $\text{cm}^{-1}$ .

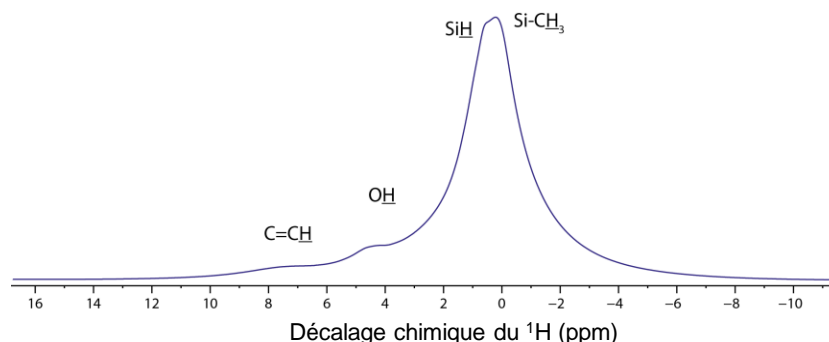


La proportion de groupements  $\text{CH}_3$  est légèrement inférieure et le massif Si-O-Si est déplacé vers les plus petits nombres d'onde. Ce décalage est sans doute dû au premier ordre à la diminution relative des groupements méthyle par rapport au *bulk*, comme on le voit à la diminution du pic à  $1275\text{ cm}^{-1}$ . Un épaulement est également observé à  $1260\text{ cm}^{-1}$ , qui indique une proportion plus grande de groupements  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$  par rapport aux  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$  [146, 147]. La présence d'eau dans le matériau est légèrement plus élevée dans l'empilement, en cohérence avec la proportion moindre en groupements méthyle, nous mettons en évidence l'augmentation de l'hydrophilie avec la diminution des groupements apolaires.

### VI.1.c. Structure du réseau organosilicique

Finalement, la structure fine du matériau a été étudiée par RMN du solide, afin de déterminer le degré de réticulation du réseau organosilicique, et d'hypothétiques liaisons qui auraient pu être masquées en infrarouge à cause du large massif correspondant aux ponts siloxanes.

La RMN du proton ( $^1\text{H}$ ), dont le spectre est montré sur la Figure VI.1.6, nous indique que l'hydrogène est présent majoritairement dans les groupements Si-H et Si- $\text{CH}_3$ .

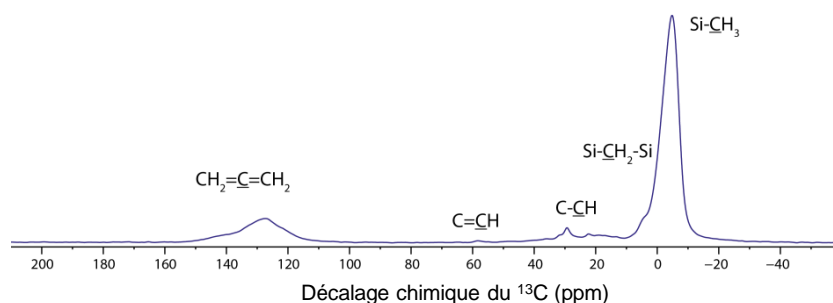


**Figure VI.1.6.** Spectre d'écho de spin du  $^1\text{H}$  mesuré par RMN MAS pour le matériau LDR3 *bulk* de référence.

Des liaisons de type alcène ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ) sont également observées, probablement liées à la présence de résidus de porogène dans la couche. Un pic attribué aux H de groupements silanol (Si-OH) est également présent ( $\delta \sim 4\text{ ppm}$ ).

Le spectre  $\{^1\text{H}\}\text{-}^{13}\text{C}$  CPMAS (Figure VI.1.6) montre que le carbone est principalement lié aux hydrogènes sous forme de groupements méthyle ( $\delta \sim 0\text{ ppm}$ ). Il est aussi présent sous forme de résidus de porogène, qui se trouve sous forme graphitique à un déplacement de 130 ppm après le recuit [160]. Ceci peut avoir un impact néfaste sur la constante diélectrique du matériau, mais peut être spécifique à l'échantillon de référence analysé en RMN du solide, car le temps de recuit n'a pas été optimisé. En effet, son épaisseur ( $1\text{ }\mu\text{m}$ ) était importante par rapport à la couche standard (210 nm). Nous verrons pour l'échantillon gravé, dont les épaisseurs étaient standard, que la quantité de carbone graphitique était équivalente. Les résultats sont donc représentatifs du matériau utilisé en production.

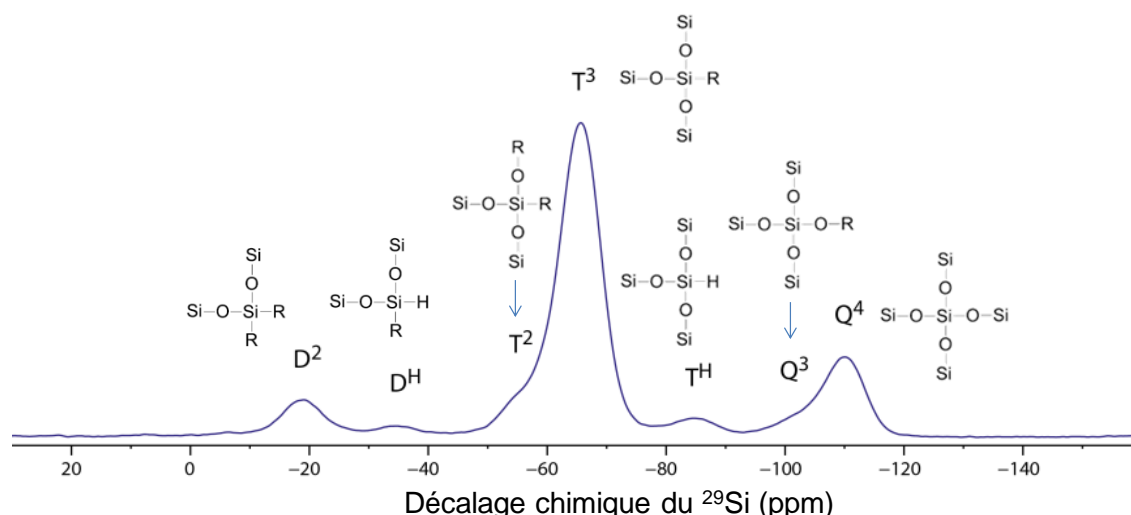




**Figure VI.1.7.** Spectre  $\{^1\text{H}\}\text{-}^{13}\text{C}$  CPMAS pour le matériau LDR3 *bulk* non modifié.

Le pic observé à 5 ppm est attribué aux C des groupements  $\text{CH}_2$  pontants [161], qui sont intéressants pour le développement de low- $k$ . En effet, pour un niveau de porosité, et donc une constante diélectrique équivalente, les matériaux comportant plus de ponts  $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$  possèdent de meilleures propriétés mécaniques [162].

Le spectre  $\{^1\text{H}\}\text{-}^{29}\text{Si}$  CPMAS (Figure VI.1.8) donne de plus amples détails concernant la réticulation de la matrice organosilicique [158].



**Figure VI.1.8.** Spectre  $\{^1\text{H}\}\text{-}^{29}\text{Si}$  CPMAS pour le matériau LDR3 *bulk* non modifié.

Les pics observés correspondent aux sites  $\text{T}^{2,3}$  ( $\delta$  de -50 à -90 ppm) et  $\text{Q}^{3,4}$  ( $\delta$  de -95 à -115 ppm). Des sites  $\text{D}^2$  ( $\delta$  de -10 à -40 ppm) sont également observés avec une intensité plus faible. L'attribution des pics peut être améliorée en tenant compte des hydrogènes directement liés au silicium, qui sont distingués en sites  $\text{D}^{\text{H}}$  ( $\delta$  à -34 ppm) et  $\text{T}^{\text{H}}$  ( $\delta$  à -85 ppm), qui représentent respectivement les groupements  $\text{O}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{H}$  et  $\text{O}_3\text{SiH}$ , [163].

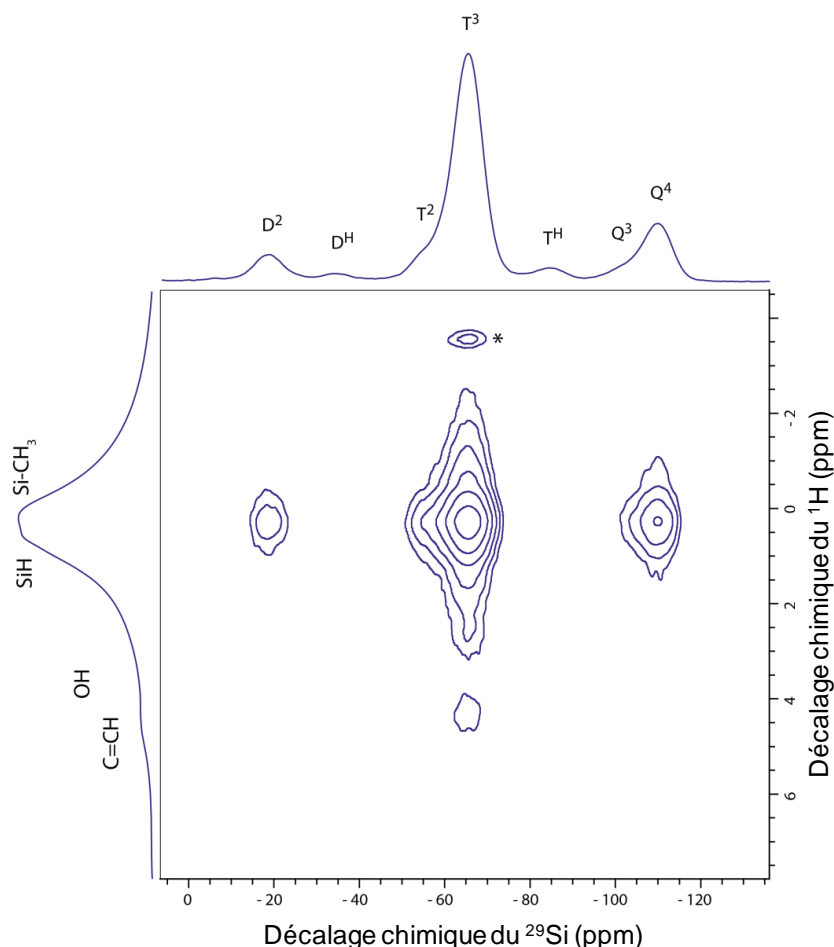
Une analyse semi-quantitative (voir annexe 1) permet de donner une quantité relative des différents environnements du silicium (Tableau VI.1.2). Au premier abord, les quantités relatives des sites T/D et  $\text{T}/\text{T}^{\text{H}}$  indiquent que le matériau est réticulé dans les trois dimensions. Cette réticulation de la matrice est élevée, comme le montre la proportion majoritaire de sites  $\text{T}^3$  et  $\text{Q}^4$  par rapport aux sites  $\text{T}^2$  et  $\text{Q}^3$ . En effet, les sites  $\text{D}^{\text{x}}$  et  $\text{T}^2$  correspondent à des structures linéaires, les sites  $\text{T}^3$  et  $\text{Q}^3$  à une réticulation dans les trois dimensions, tandis que les sites  $\text{Q}^4$  correspondent à une réticulation maximale. Les sites T sont légèrement plus nombreux que les sites Q.

**Tableau VI.1.2.** Proportion relative des différents environnements du silicium observés en RMN du  $^{29}\text{Si}$  pour l'échantillon de référence.

Sites	Rapport
$T/T^H$	28
$T/D$	15
$Q^4/Q^3$	4.5
$T^3/T^2$	3
$T/Q$	1.6

Le spectre 2D  $\{^1\text{H}\}\text{-}^{29}\text{Si}$  FSLG-HETCOR (pour HETeronuclear CORrelation) a également été mesuré (Figure VI.1.9), et montre la proximité à l'échelle moléculaire ( $< 0,5\text{ nm}$ ) entre les différents groupements analysés par RMN du solide du  $^1\text{H}$  et du  $^{29}\text{Si}$ . En effet, cette méthode permet par exemple de mesurer le couplage magnétique entre un atome de Si et un proton lié à un autre atome qui est lui-même lié au Si.

Ainsi la présence d'un pic correspondant à chaque site du  $^{29}\text{Si}$  (sauf  $\text{D}^H$  et  $\text{T}^H$ ), pour un décalage de 0 ppm sur le spectre du  $^1\text{H}$  ( $\text{Si-CH}_3$ ) montre que les groupements méthyle sont proches de tous les sites du silicium.

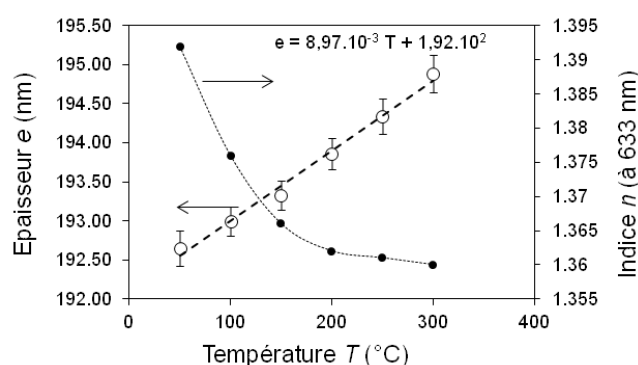


**Figure VI.1.9.** Spectre 2D  $^1\text{H}\text{-}^{29}\text{Si}$  FSLG-HETCOR mesuré pour l'échantillon de référence. La zone marquée par un astérisque (\*) est un artefact de mesure lié à la séquence d'impulsions utilisée.

Ceci indique que la réticulation est distribuée de façon homogène dans le matériau, et qu'on n'observe de domaines discrets pour aucun des sites à l'échelle moléculaire. A l'inverse, les quelques groupements silanol présents dans le matériau sont majoritairement portés par des sites  $T^3$ , et non observables à proximité des sites  $Q^x$ . Ils sont donc situés seulement dans les pores et non dans l'ensemble du réseau silicique.

#### VI.1.d. Propriétés mécaniques

Le coefficient de dilatation a été mesuré par ellipsométrie spectroscopique (Figure VI.1.10). Il s'agit de mesurer la dilatation de la couche pendant une augmentation de température.



**Figure VI.1.10.** Influence de la température sur l'indice optique et la dilatation du matériau.

Un coefficient de dilatation  $\alpha = 4,65.10^{-5} K^{-1}$  est obtenu (pour rappel, métaux :  $5.10^{-6}$  à  $25.10^{-6} K^{-1}$ , céramiques :  $0,5.10^{-6}$  à  $15.10^{-6} K^{-1}$ , polymères :  $50.10^{-6}$  à  $400.10^{-6} K^{-1}$ ). Ce matériau diélectrique « polymère plasma » possède donc un coefficient de dilatation thermique typique d'un polymère classique très réticulé, malgré la porosité incluse grâce au porogène.

Les propriétés mécaniques du matériau (module d'Young et dureté) ont également été évaluées par l'équipe de travail sur les diélectriques par la technique de nano-indentation. Les valeurs mesurées pour le LDR3 sont données dans le Tableau VI.1.3 ainsi que le coefficient de dilatation extrait des mesures EP en température.

**Tableau VI.1.3.** Propriétés mécaniques du LDR3.

	LDR3 <i>bulk</i>
Module d'Young	$9,8 \pm 1$ GPa
Dureté	$2,8 \pm 0.3$ GPa
Coefficient de dilatation	$4,65.10^{-5} K^{-1}$

Le module d'Young (pour rappel, acier : 200 GPa, silice : 100 GPa, polymère : 3 à 5 GPa) et la dureté du matériau (à comparer à celle des polymères courants, de l'ordre de 1 GPa) sont donc ceux d'un matériau polymère très rigide par rapport aux polymères classiques. Ce matériau low-k possède en effet des propriétés mécaniques intermédiaires entre un polymère et une silice.

## VI.2. Modifications du matériau

Ce sous-chapitre porte sur l'analyse chimique des modifications du matériau SiOCH poreux sous l'effet des traitements du procédé de fabrication des interconnexions. En effet, il est nécessaire de connaître cet aspect du matériau pour déterminer l'endommagement dû à chaque traitement. La composition de la surface peut également avoir un impact important sur l'adsorption d'espèces auxquelles le matériau est exposé.

### VI.2.a. Gravure par plasma d'ions réactifs

La technique XPS est utilisée comme techniques d'analyse chimique de surface, et les résultats sont mis en regard d'analyses de mouillage (mesuré par angle de goutte). Le FTIR et le ToF-SIMS sont ensuite employés pour caractériser la composition, respectivement dans l'ensemble de la couche et par un profil élémentaire en profondeur.

La technique XPS montre l'apparition de fluor et d'azote à la surface du matériau après gravure par plasma (Tableau VI.2.1). Les différents traitements plasma ne sont pas différenciés dans la gamme de précision de ces mesures et sont donc réunies.

**Tableau VI.2.1.** Composition élémentaire mesurée par XPS pour un échantillon de LDR3 *bulk* avant (référence) et après (gravé) traitement par plasma de gravure, en pourcentage atomique.

	Si ( $\pm 20$ at%)	O ( $\pm 20$ at%)	C ( $\pm 20$ at%)	F ( $\pm 20$ at%)	N ( $\pm 20$ at%)
Référence	35	29	36	0	0
Ech. gravés	5	21	57	10	7

L'incertitude est donnée autour de 20 at%, ce qui ne permet pas de conclure sur les modifications chimiques. Toutefois, l'apparition des pics du fluor et de l'azote, ainsi que l'augmentation du carbone indiquent la formation de résidus fluorés et azotés durant la gravure.

Une analyse du fond continu, qui renseigne sur la présence en profondeur des différents éléments, a été faite sur un échantillon gravé par plasma. Cette analyse montre que le fluor est localisé sur une épaisseur de 5 nm seulement, alors que l'azote est détecté dans toute l'épaisseur sondée. De plus, sur les 2 nm de l'extrême surface, on n'observe pas d'oxygène, ce qui indique que ces résidus (de composition  $\text{Si}_w\text{C}_x\text{F}_y\text{N}_z$ ) ont diffusé seulement sur 3 nm de profondeur.

Les énergies de surface ont été mesurées pour connaître les conséquences des différentes étapes de gravure par plasma sur la mouillabilité des matériaux (Tableau VI.2.2). L'énergie de surface du matériau augmente après tous les traitements de gravure.

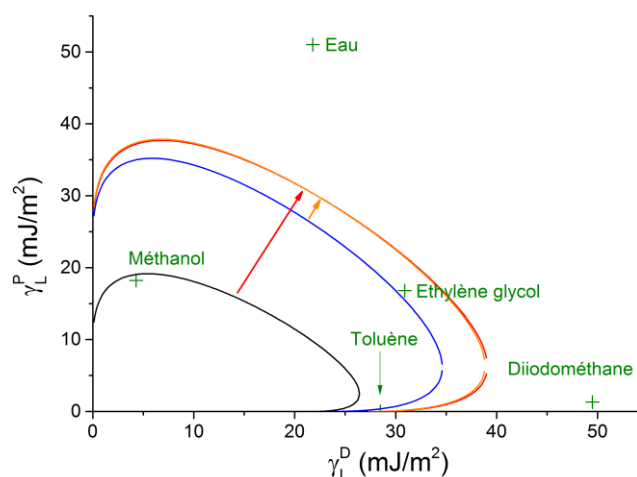
Pour le matériau *bulk*, la partie dispersive n'est pas modifiée ( $30 \text{ mJ/m}^2$ ), mais la partie polaire augmente de façon significative pour tous les plasmas (de  $+14$  à  $+25 \text{ mJ/m}^2$ ). On remarque que le post-traitement  $\text{CH}_4$  est celui qui augmente le plus l'énergie de surface. Le mouillage du matériau par les chimies de nettoyage et les solvants utilisés pour la caractérisation sera donc sans doute modifié.

**Tableau VI.2.2.** Energies de surfaces mesurées pour les échantillonS LDR3 *bulk* et *capping* références, et modifiés par plasma.

	LDR3	$\gamma_s^p$ ( $\pm 5$ mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_s^p$ ( $\pm 5$ mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_s$ ( $\pm 10$ mJ/m <sup>2</sup> )
<b>Référence</b>		<b>30</b>	<b>14</b>	<b>44</b>
<i>POR</i> (3 steps)		28	24	52
<i>SiCN open</i>	<b>bulk</b>	28	25	53
<i>Low-k etch</i>		29	24	53
<i>Low-k etch + SiCN open</i>		27	27	54
<i>CH<sub>4</sub></i>		28	33	61
<b>Référence</b>		<b>23</b>	<b>24</b>	<b>47</b>
<i>POR</i> (3 steps)		27	34	61
<i>Low-k etch + SiCN open</i>	<b>capping</b>	27	25	53
<i>SiCN open + CH<sub>4</sub></i>		30	28	58
<i>SiCN open</i>		27	20	47

On peut conclure que l'effet de la présence de fluor, qui entraîne généralement un comportement hydrophobe, est faible comparé à celui des groupements hydrophiles formés dans le matériau après gravure par plasma.

Les enveloppes de mouillabilité sont effectivement modifiées selon la porosité du matériau, de façon similaire pour la plupart des plasmas, comme illustré sur la Figure VI.2.1 pour un traitement plasma « *Low-k etch + SiCN open* ».



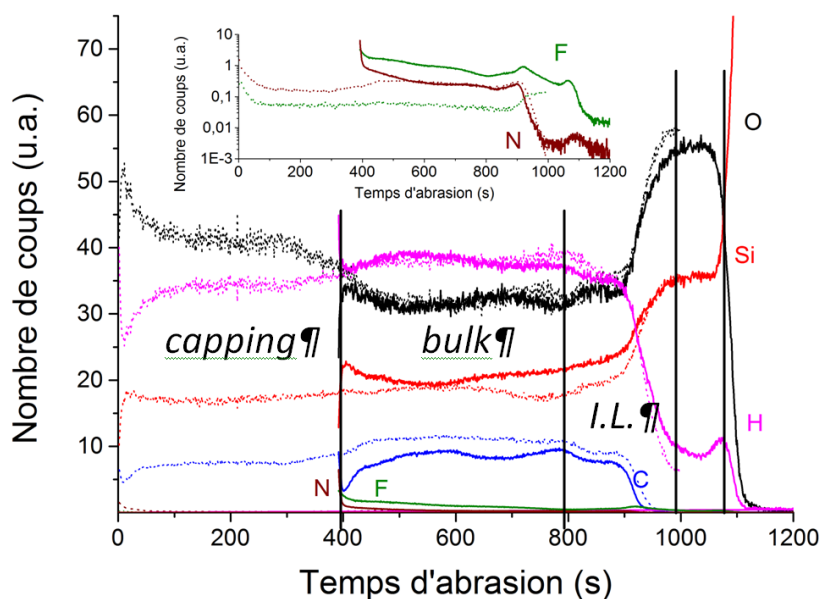
**Figure VI.2.1.** Enveloppes de mouillabilité pour les matériaux de référence LDR3 *bulk* (noir) et *capping* (bleu), et après modification par plasma « *Low-k etch + SiCN open* » pour le *bulk* (rouge) et le *capping* (orange).

Les enveloppes de mouillabilité des matériaux *bulk* (17% de porosité) et *capping* (13% de porosité) sont presque confondues après gravure, ce qui pourrait indiquer que l'état de surface final est indépendant du taux de porosité initiale. Toutefois, la taille de celle du *bulk* augmente fortement,

alors que l'augmentation est faible pour le *capping*, ce qui indique que l'endommagement du matériau dépend de sa porosité.

On remarque que l'eau ne se trouve pas dans l'enveloppe des matériaux modifiés, et ne devrait donc pas diffuser dans les pores. Des simulations à l'échelle atomique ont été faites pour mieux comprendre ces questions de mouillabilité (voir partie VII).

L'étude par ToF-SIMS montre la répartition en profondeur des éléments apportés par la gravure (Figure VI.2.2).



**Figure VI.2.2.** Profils élémentaires (Si, O, C, H, F, N) pour l'empilement tri-couche de référence (pointillés), et après gravure par plasma « SiCN open » (trait plein). L'insert détaille les profils du fluor et de l'azote.

Contrairement à l'extrême surface sondée par XPS, les spectres présentent un appauvrissement en carbone et un matériau plus riche en silicium, sur une surface dont l'épaisseur est estimée entre 10 et 20 nm. Dans le reste de la couche, la quantité de silicium augmente, et celle de carbone diminue par rapport à la référence. La présence de fluor et d'azote est également observée dans la totalité de la couche. Le profil du fluor présente un maximum à la surface et deux pics marqués, aux interfaces avec la couche de silice et entre la silice et le substrat. Or la silice dense ne contient pas autant de fluor, pour la mesure de l'échantillon de référence. Le profil du fluor est donc faussé par la mesure, et les espèces fluorées sont sans doute localisées sur des régions plus fines que sur ces profils.

La valeur d'épaisseur de la couche modifiée dépend donc des conditions d'analyse utilisées pour la mesure. Il faut noter que les mesures ToF-SIMS ont été faites en utilisant pour l'abrasion des ions  $\text{Cs}^+$ , accélérés à 500 eV et pour l'analyse des ions  $\text{Bi}^+$  accélérés à 25 keV. Ces conditions expérimentales, pour un matériau poreux, pourraient avoir un effet de « chasse-neige » sur un résidu de gravure présent dans les pores. L'utilisation de clusters d'ions permet d'adoucir les conditions de bombardement de la surface pendant l'analyse, et ainsi de réduire cet effet [164].

L'épaisseur modifiée par les différents plasmas utilisés pendant la gravure a été mesurée par ellipsométrie spectroscopique (SE), afin de quantifier l'impact des différentes étapes (Tableau VI.2.3). Toutefois, l'imprécision pour cette mesure est importante, du fait de la corrélation entre l'épaisseur

et l'indice optique. Une autre source d'imprécision vient de l'interface non abrupte entre le matériau modifié et non-modifié, du fait de la diffusion des espèces du plasma.

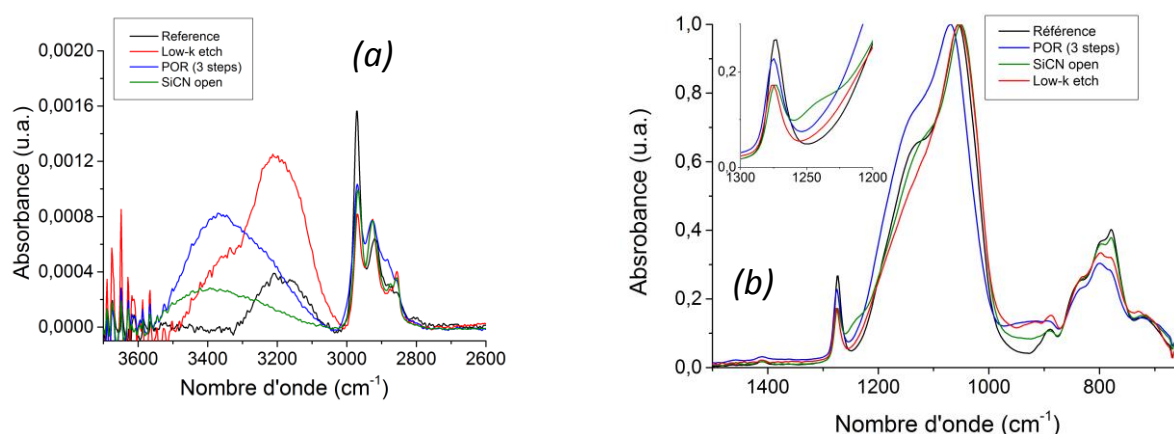
**Tableau VI.2.3.** Propriétés optiques des couches modifiées par les différents plasmas de gravure mesurées par ellipsométrie spectroscopique.

Matériau	Plasma 1	Plasma 2	Plasma 3	Indice optique à 633 nm ( $\pm 0.05$ )	Epaisseur modifiée ( $\pm 5$ nm)
LDR3 <i>bulk</i>				1.37	
	Etch low- <i>k</i>			1.45	22
	<i>SiCN open</i>			1.33	20
	<i>CH<sub>4</sub></i>			2.12	2
	Etch low- <i>k</i>	<i>SiCN open</i>		1.40	29
	Etch low- <i>k</i>	<i>SiCN open</i>	<i>CH<sub>4</sub></i>	1.48	23

Ces mesures montrent que l'épaisseur est modifiée sur  $24 \pm 5$  nm pour les plasmas de gravure, et en surface seulement pour le post-traitement « *CH<sub>4</sub>* ». Celui-ci est utilisé pour enrichir la surface du matériau en carbone, afin d'éviter la croissance de cristaux TiCF. Ces cristaux avaient été identifiés pour la génération précédente (nœud 45 nm), et provoquaient une perte de rendement des circuits.

Pour le nœud 28 nm, pendant cette thèse, le schéma de gravure a été modifié avec un retrait total du masque dur en TiN. L'intérêt de ce post-traitement *CH<sub>4</sub>* a donc être réévalué puis supprimé de la fabrication pour le nœud technologiques 28 nm.

Le spectre FTIR-ATR (Figure VI.2.3) montre la façon dont les liaisons chimiques sont modifiées dans la globalité de la couche.



**Figure VI.2.3.** Spectres FTIR-ATR du low-*k* LDR3 *bulk* (noir) et LDR3 *bulk* modifié par les traitements plasma de gravure (a) de 3700 à 2600  $\text{cm}^{-1}$ , et (b) de 1500 à 650  $\text{cm}^{-1}$ .

Aux hauts nombres d'ondes, la quantité d'espèces organiques (entre 3000 et 2800  $\text{cm}^{-1}$ ) est semblable selon les plasmas et semble dépendre seulement de la préparation de l'échantillon. La bande d'absorption autour de 3300  $\text{cm}^{-1}$  montre la présence d'eau adsorbée dans le matériau, qu'on peut séparer sous deux formes : libre (non-liée par liaison hydrogène, à 3200  $\text{cm}^{-1}$ ) ou liée (par une liaisons hydrogène, à 3400  $\text{cm}^{-1}$ ) [165].

La référence ne contient que de l'eau libre, alors que l'eau apparaît sous forme liée après les plasmas de gravure. L'étape de *low-k etch* augmente fortement l'adsorption d'eau libre, alors que l'étape de *SiCN open* augmente la quantité d'eau liée et réduit celle d'eau libre. L'eau adsorbée après le traitement POR se trouve sous les deux formes. Ces phénomènes sont liés à la présence d'une quantité plus importante de groupements polaires Si-OH pouvant former des liaisons hydrogène. La combinaison des étapes de gravure plasma (*POR*) provoque une hydrophilie élevée dans la couche modifiée.

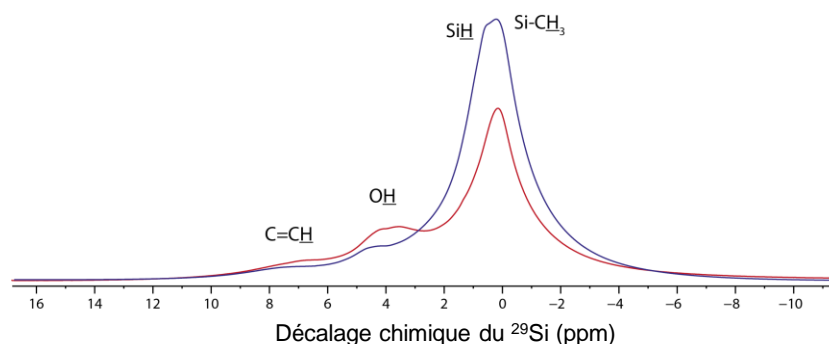
Les ponts siloxanes (massif autour de  $1100\text{ cm}^{-1}$ ) sont légèrement modifiés, ce qui indique une réorganisation du squelette silicique sous l'effet de la gravure. Selon les trois contributions identifiées par Grill, et al. [142], la bande est décalée vers la contribution cage, la plus réticulée des trois.

La contribution à  $1260\text{ cm}^{-1}$  (voir insert de la Figure VI.2.3) est attribuée aux groupements  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$  [146, 153], qui augmentent par rapport aux groupements  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$  en cohérence avec l'appauvrissement en carbone observé en SIMS. La contribution à  $950\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la présence de groupements silanol Si-OH [166].

Les plasmas de gravure étudiés provoquent tous le même type de modification, avec des impacts plus ou moins importants sur la mesure FTIR-ATR selon l'épaisseur modifiée. Celle-ci varie selon les différents traitements (Tableau VI.2.3), et la valeur mesurée est dépendante de la technique d'analyse.

Les modifications de structure observées en infrarouge ont été approfondies avec des mesures de RMN du solide du  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{29}\text{Si}$ . La comparaison des spectres de RMN du proton entre le matériau de référence (*bulk*) et le matériau modifié par plasma est montrée en Figure VI.2.4.

La quantité de groupements Si-OH augmente drastiquement après la gravure plasma, comme le montre l'augmentation d'intensité des pics ayant un déplacement chimique au-dessus de 3 ppm, qui sont dus aux de Si engagés dans des groupements silanol [160]. Le fait que ces pics soient larges indique également la présence d'eau adsorbée dans les pores et liée par liaison hydrogène [158].

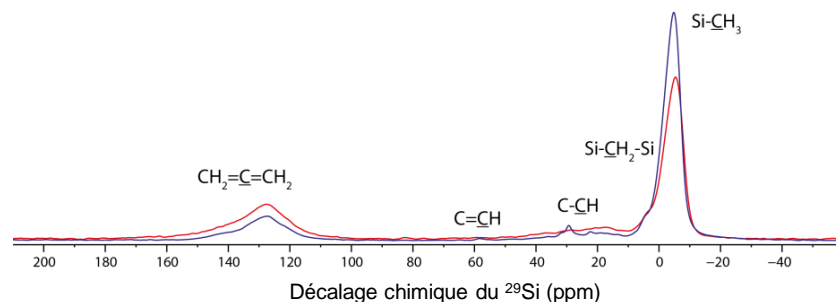


**Figure VI.2.4.** Spectre d'écho de spin du  $^1\text{H}$  mesuré par RMN MAS pour le matériau de référence (bleu) et le matériau modifié (rouge).

Finalement, on peut noter que ces groupements silanol, observés par différentes techniques, sont néfastes pour les propriétés mécaniques (groupements non-pontants). La RMN du proton donne donc une rapide indication que le procédé plasma perturbe la réticulation du réseau silicique.



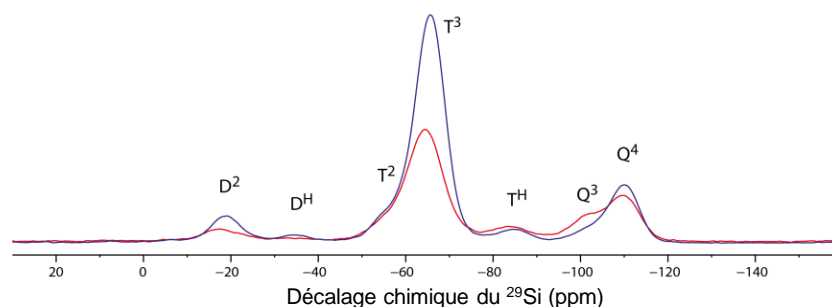
Le spectre RMN  $\{^1\text{H}\}\text{-}^{13}\text{C}$  CPMAS (Figure VI.2.5) montre, comme dans le cas de la référence, la présence de résidus de porogène sous forme de carbone graphitique pour un déplacement chimique de -130 ppm [160].



**Figure VI.2.5.** Spectre  $\{^1\text{H}\}\text{-}^{13}\text{C}$  CPMAS pour le matériau LDR3 *bulk* non modifié (bleu) et après gravure plasma (rouge).

Le pic correspondant aux liaisons Si-CH<sub>2</sub>-Si ne semble pas modifié, mais celui correspondant aux liaisons Si-CH<sub>3</sub> diminue. Toutefois il faut noter que les mesures ne sont pas quantitatives, comme évoqué pour le matériau de référence, en l'absence de mesures CPMAS avec des temps de relaxation différents.

Les modifications du squelette ont finalement été étudiées par RMN du silicium, et le spectre RMN  $\{^1\text{H}\}\text{-}^{29}\text{Si}$  CPMAS est présenté en Figure VI.2.6.



**Figure VI.2.6.** Spectre  $\{^1\text{H}\}\text{-}^{29}\text{Si}$  CPMAS pour le matériau LDR3 *bulk* non modifié (bleu) et après gravure plasma (rouge).

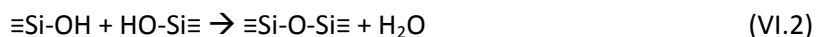
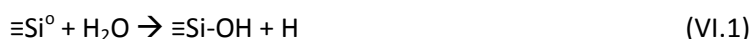
On peut mesurer les variations relatives des différentes configurations des liaisons Si-O<sub>x</sub>-Si<sub>y</sub> (Tableau VI.2.4), ce qui permet de connaître l'impact des traitements plasma sur le réseau silicique.

**Tableau VI.2.4.** Proportions relatives de sites D, T et Q mesurés par RMN du solide.

Sites	Rapport	
	Référence	Echantillon gravé
T / D	15	22
T / T <sup>H</sup>	28	14
T <sup>3</sup> / T <sup>2</sup>	3	3
T / Q	1,6	0,9
Q <sup>4</sup> / Q <sup>3</sup>	4,5	1,7

Les sites T<sup>H</sup> et Q augmentent, relativement aux sites T, et les sites Q<sup>3</sup> augmentent par rapport aux Q<sup>4</sup>, ce qui indique un matériau moins réticulé. Toutefois, la proportion de sites T par rapport aux sites D augmente, ce qui montre que les chaînes linéaires diminuent au profit de la réticulation dans les trois dimensions. Ici, malgré le rapport constant T<sub>3</sub>/T<sub>2</sub>, on observe une augmentation relative des sites T<sub>2</sub> sur la Figure VI.2.6 après le traitement plasma. Globalement, le squelette du matériau n'est donc pas modifié de façon importante, si ce n'est la diminution des sites D au profit des sites T et Q.

Ainsi cette analyse quantitative montre la nature destructive du plasma de gravure. Selon l'analyse faite par FTIR et ToF-SIMS, l'appauvrissement en groupements méthyle mène à l'apparition de silanols. D'un autre côté, les données de RMN {<sup>1</sup>H-}<sup>29</sup>Si CPMAS montrent une augmentation relative des sites T<sup>H</sup> et Q pendant la gravure. On peut donc conclure que le plasma rompt les liaisons Si-C et qu'elles sont remplacées par de Si-OH ou des Si-H. En effet les liaisons Si-C et Si-H sont les plus fragiles dans le matériau, une certaine proportion est brisée par le plasma, et les liaisons pendantes ainsi formées réagissent avec l'eau atmosphérique selon l'équation (VI.1) suivante [167]. Ces groupements silanol, quand deux sont proches l'un de l'autre (vicinaux), peuvent également se condenser et former un pont siloxane (équation (VI.2)).



Ceci peut expliquer la plupart des modifications du matériau, comme la diminution des groupements  $\equiv\text{Si-CH}_3$  (méthylsilane) et  $\equiv\text{Si-H}$  (silane), qui sont remplacés par des silanols. La condensation de ces groupements peut ensuite expliquer les variations de la bande d'absorption liée aux ponts siloxanes.

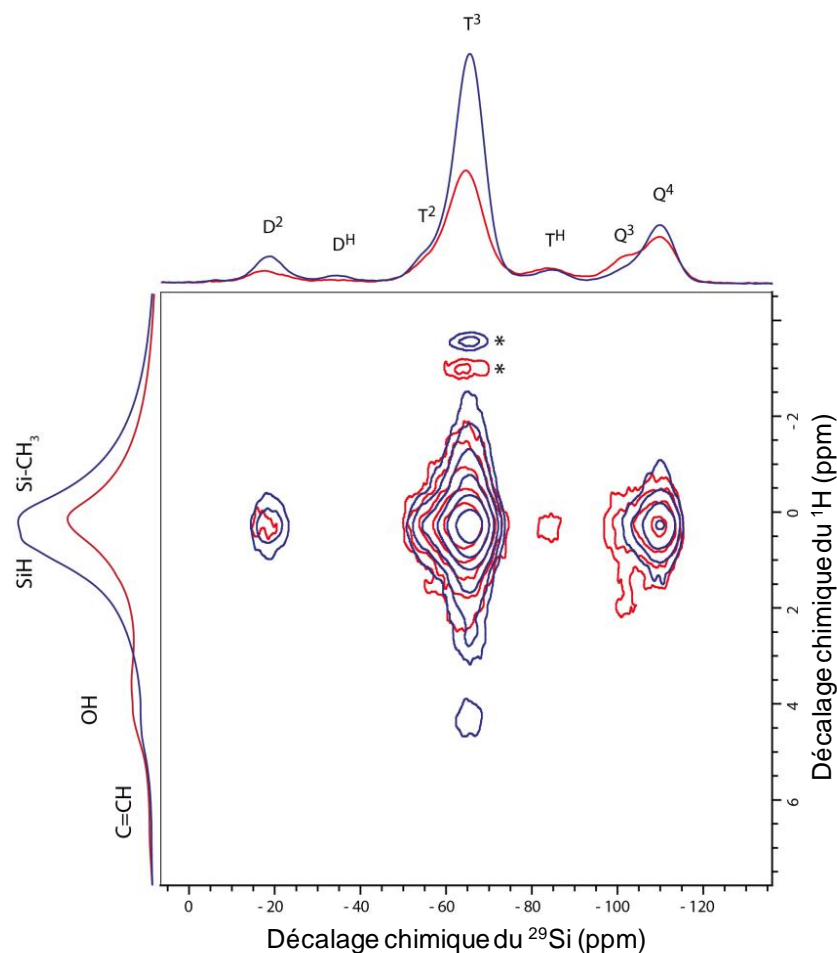
Le spectre 2D 1H-29Si FSLG-HETCOR a été mesuré (Figure VI.2.7), et montre un transfert entre les protons des silanols isolés ( $\delta\{^1\text{H}\}$  à 1,75 ppm) et les sites Q<sup>3</sup> du <sup>29</sup>Si. Ceci est conforme avec une diminution relative des groupements méthyle pour l'échantillon modifié [168].

Le transfert entre les OH et les sites T<sup>3</sup> n'est plus apparent, car pour l'échantillon modifié, la contribution la plus importante aux transferts des OH se situe à 1,75 ppm. Ainsi l'eau adsorbée n'est plus observée à cette échelle (mais est apparente si on diminue l'échelle de l'intensité du spectre HETCOR). De la même façon, le transfert entre les hydrogènes et les sites T<sup>H</sup> et Q<sup>3</sup> n'est visible sur ce spectre que pour l'échantillon modifié.

Finalement, le squelette n'est pas modifié de façon radicale par la gravure plasma. Les groupements méthyle qui recouvrent la surface des pores réagissent avec la chimie du plasma et les liaisons Si-C sont rompues par le rayonnement UV du plasma. Des composés nitrurés et fluorés sont formés avec le carbone, et diffusent dans les pores à la surface. La remise à l'air du matériau permet la formation de liaisons Si-OH par recombinaison des liaisons Si pendantes avec l'humidité de l'air, ce qui rend le matériau hydrophile.

Il faut noter, en regard des mesures par FTIR, SIMS et XPS, qu'une certaine quantité de fluor est introduite dans le matériau sous la forme de résidus de gravure. En ce qui concerne la RMN, les propriétés du <sup>19</sup>F sont semblables à celles du <sup>1</sup>H, et pourraient avoir un impact sur les mesures. Pour prendre en compte cet effet, il faudrait effectuer des mesures à l'aide d'une sonde RMN à triple résonnance (<sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F, <sup>13</sup>C/<sup>29</sup>Si) MAS. Ce type de sonde est donc très spécifique et n'était pas disponible pour cette étude, mais peut être suggérée pour des études ultérieures. Ici, on fait l'hypothèse que le

fluor est réparti de façon homogène dans l'échantillon et n'a pas d'effet significatif sur les signaux relatifs enregistrés en RMN.



**Figure VI.2.7.** Spectres 2D  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  FSLG-HETCOR mesuré pour l'échantillon de référence (bleu) et un échantillon modifié par plasma (rouge). Les zones marquées par un astérisque (\*) sont des artefacts liés à la séquence d'impulsions utilisée.

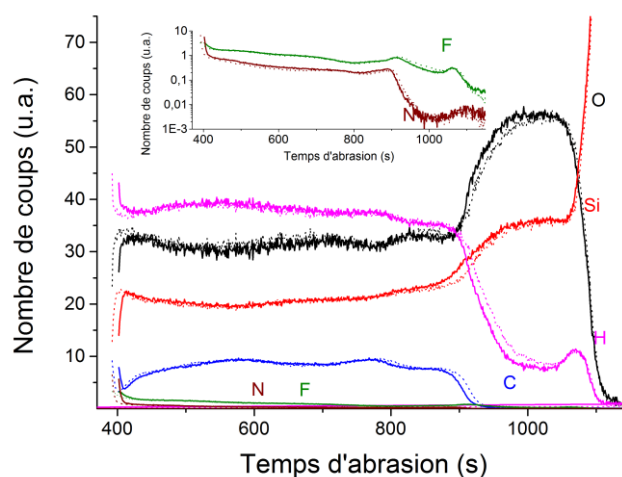
### **VI.2.b. Nettoyages par voie chimique**

Les nettoyages par voie chimique permettent de préparer la surface du low- $k$ , une fois gravé par les plasmas, pour le dépôt de la barrière de diffusion (TaN/Ta). Les modifications du matériau dépendent donc de la chimie utilisée (ici, l'acide fluorhydrique dilué (HF) ou un acide glycolique, dilué (AG)), mais également de la pénétration de cette chimie dans la couche. Ainsi, les modifications devraient être localisées en surface de la couche, puisque nous avons vu que le matériau non modifié est hydrophobe. Les mesures d'angle de goutte montrent une tendance à l'augmentation de l'énergie de surface après un nettoyage HF, et encore une fois, aucun effet de l'AG. Toutefois, la précision de la technique ne permet pas de conclure sur l'état de l'extrême surface des couches traitées. Finalement, les modifications mesurées sont très faibles, comparées à celles caractérisées pour les échantillons modifiés par plasma.

L'analyse par ToF-SIMS, avec des conditions d'analyse non optimisées pour ce matériau, ne montre aucun effet du nettoyage par AG seul dans la profondeur de la couche (Figure VI.2.8).

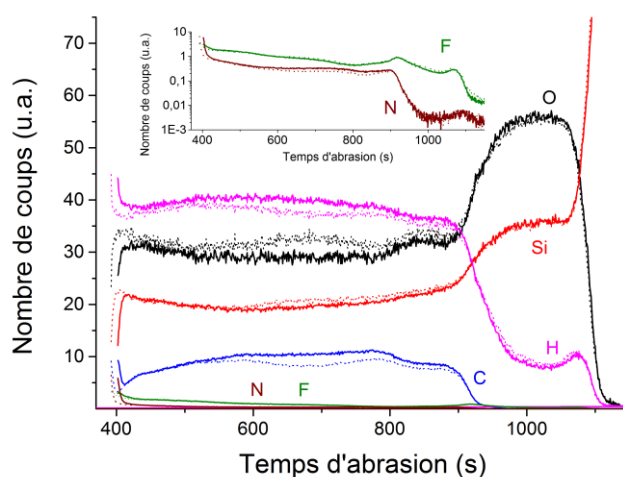
Les profils montrent que l'effet de l'AG se limite à la surface, où le ToF-SIMS est mal adapté, dans ces conditions d'analyse.

La technique permet toutefois de caractériser un impact dans le cas du nettoyage par HF dilué (Figure VI.2.9). Les quantités de fluor et d'azote ne sont pas modifiées de façon sensible, mais les profils du carbone et de l'hydrogène augmentent légèrement dans la couche, alors que ceux de l'oxygène et du silicium diminuent. Par ailleurs, le HF est connu pour attaquer le matériau modifié avec une bonne sélectivité par rapport aux matériaux low-k [169].



**Figure VI.2.8.** Profils élémentaires (Si, O, C, H, F, N) pour l'empilement tri-couche de référence après gravure par plasma (pointillés), et après une étape de nettoyage par AG dilué (trait plein). L'insert détaille les profils du fluor et de l'azote.

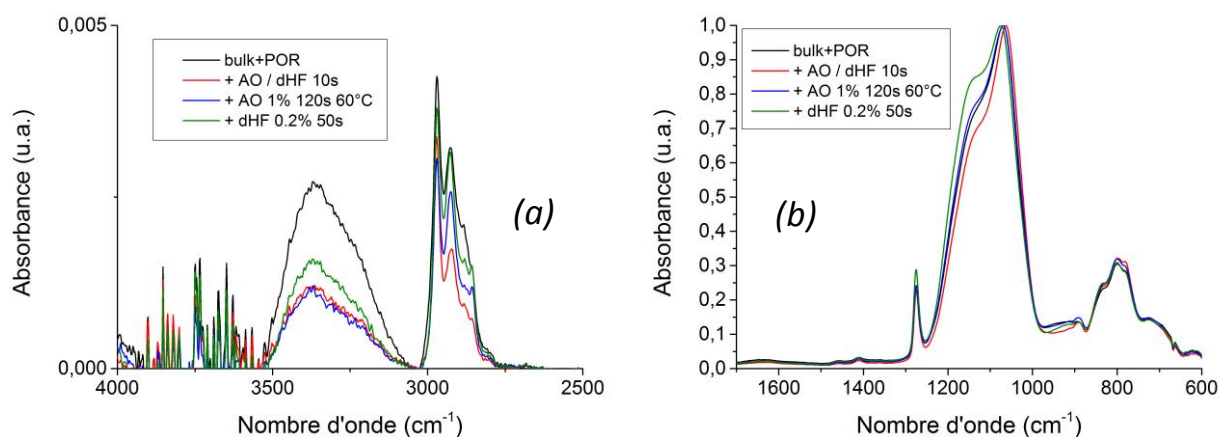
Les variations de composition peuvent donc être expliquées par une attaque chimique du squelette silicique, au niveau des ponts siloxanes exposés aux molécules d'HF. La quantité de groupements méthyle augmenterait donc relativement à la quantité de Si-O-Si dans le matériau nettoyé par HF, par rapport au matériau gravé.



**Figure VI.2.9.** Profils élémentaires (Si, O, C, H, F, N) pour l'empilement tri-couche de référence après gravure par plasma (pointillés), et après une étape de nettoyage par HF dilué (trait plein). L'insert détaille les profils du fluor et de l'azote.

On note que l'effet du nettoyage est observé dans toute l'épaisseur de la couche, et non limitée à la zone de surface hydrophile. Ceci montre que l'acide fluorhydrique peut diffuser dans le matériau, malgré son hydrophobie. L'action du dHF sur la taille des pores sera approfondie dans la partie VII.3.

Les spectres FTIR (Figure VI.2.10) montrent que la quantité de contamination organique est réduite, d'après l'absorption entre 2800 et 3000  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux groupements  $\text{CH}_x$ . La quantité d'eau adsorbée est réduite de moitié pour le mélange AG/HF et pour l'AG seul, et est légèrement supérieure pour le HF dilué.



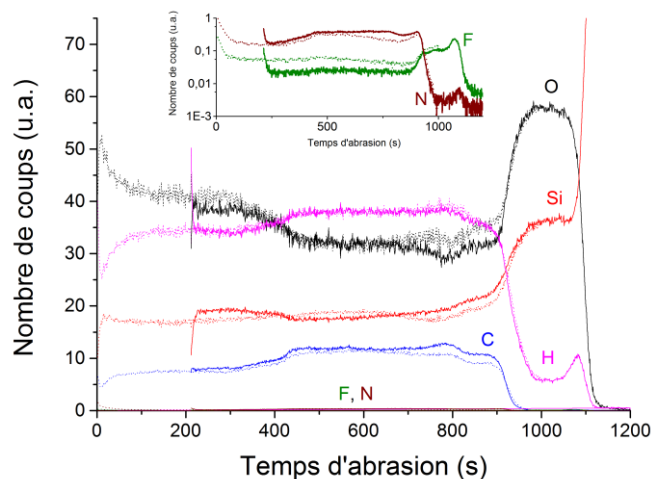
**Figure VI.2.10.** Spectres FTIR-ATR du low- $k$  LDR3 *bulk* gravé par le *POR* (noir) et LDR3 modifié par les traitements de nettoyage (a) de 4000 à 2500  $\text{cm}^{-1}$ , et (b) de 1700 à 600  $\text{cm}^{-1}$ .

Les principales différences se situent dans la quantité d'eau et de groupements organiques, et dans le massif des ponts siloxanes. Tous les traitements font diminuer la quantité d'eau et d'espèces organiques, avec une efficacité plus marquée pour le mélange HF/AG. Toutefois, la solution modifiant le moins le matériau est l'AG seul. En effet, le massif correspondant aux siloxanes  $\text{SiOSi}$  est modifié par le HF dilué et le mélange AG/HF dilué, mais l'AG seul ne provoque aucune modification du spectre. La solution d'HF augmente la contribution « cage » à 1145  $\text{cm}^{-1}$ , alors que celle d'HF/AG la réduit, indiquant respectivement une condensation et une hydrolyse du réseau silicique. Des mesures de RMN du solide (spécialement du  $^{29}\text{Si}$ ) seraient intéressantes à effectuer pour étudier cette question de façon plus précise.

### VI.2.c. Polissage mécano-chimique (CMP) et post-traitement $\text{NH}_3$

Le procédé de CMP, décrit en partie I.2.b, peut endommager le matériau low- $k$  exposé entre les lignes de cuivre durant leur planarisation. Les mesures d'angle de goutte ne montrent pas de modification importante de l'énergie de surface, mesurée à 47,3  $\text{mJ/m}^2$ , contre 47,9  $\text{mJ/m}^2$  pour la référence (*capping*).

La Figure VI.2.11 montre les profils élémentaires mesurés par ToF-SIMS sur l'empilement de low- $k$  tri-couche, modifié par CMP. La comparaison avec le matériau de référence (Figure VI.2.11) montre deux modifications du matériau. La première est localisée en surface de la couche, avec une légère diminution du rapport (O/Si). Ceci montre une probable réaction avec la suspension de polissage. La seconde se situe à l'interface avec la couche de silice, et montre une diminution de C et O, et une augmentation de Si. Cette modification peut être due à l'action mécanique du polissage, dont l'effort en cisaillement fragiliserait l'interface avec le substrat.



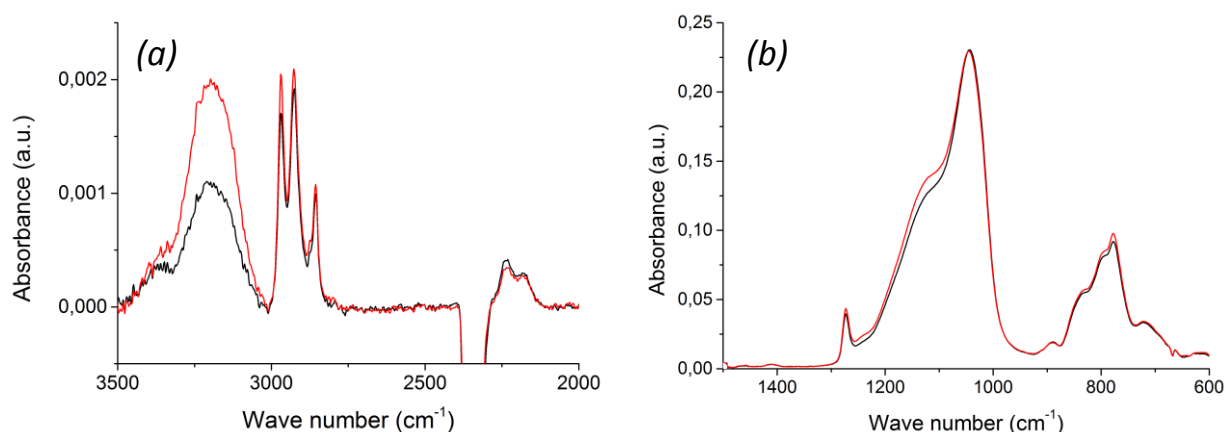
**Figure VI.2.11.** Profils élémentaires (Si, O, C, H, F, N) pour l'empilement tri-couche de référence (pointillés) et modifié par CMP (trait plein). L'insert détaille les profils du fluor et de l'azote.

Dans toute l'épaisseur de la couche, on mesure une diminution de la quantité de fluor, ce qui peut être dû à une réaction avec la suspension. Comme dans tous les cas où la composition de la suspension commerciale n'est pas connue, il est difficile de conclure sur les mécanismes à l'œuvre. Toutefois, la diminution de la quantité de fluor dans la couche montre que celui-ci n'est pas fortement lié au matériau. On peut donc conclure que le F n'est pas lié de façon covalente au réseau organosilicique.

La mesure du spectre infrarouge (Figure VI.2.12) montre la modification de plusieurs bandes d'absorption. L'absorption des bandes correspondant à l'eau est bien plus importante après CMP. Il s'agit d'eau libre ( $3200\text{ cm}^{-1}$ ), et la composante de l'eau liée (liaison hydrogène) varie peu. On note également une légère augmentation des bandes correspondant aux espèces organiques ( $\nu_{\text{CH}_x}$ , entre  $3000$  et  $2800\text{ cm}^{-1}$ , et  $\rho_{\text{CH}_x}$ , de  $850$  à  $750\text{ cm}^{-1}$ ) et une diminution des liaisons Si-H (doublet à  $2200\text{ cm}^{-1}$ ).

Ces deux observations sont cohérentes avec la présence de tensioactifs résiduels après l'étape de CMP, qui provoquent l'adsorption d'eau non liée au matériau. Le massif attribué aux ponts siloxanes est également légèrement modifié, ce qui peut indiquer une réorganisation du réseau silicique, sous l'effet du polissage mécanique par exemple.

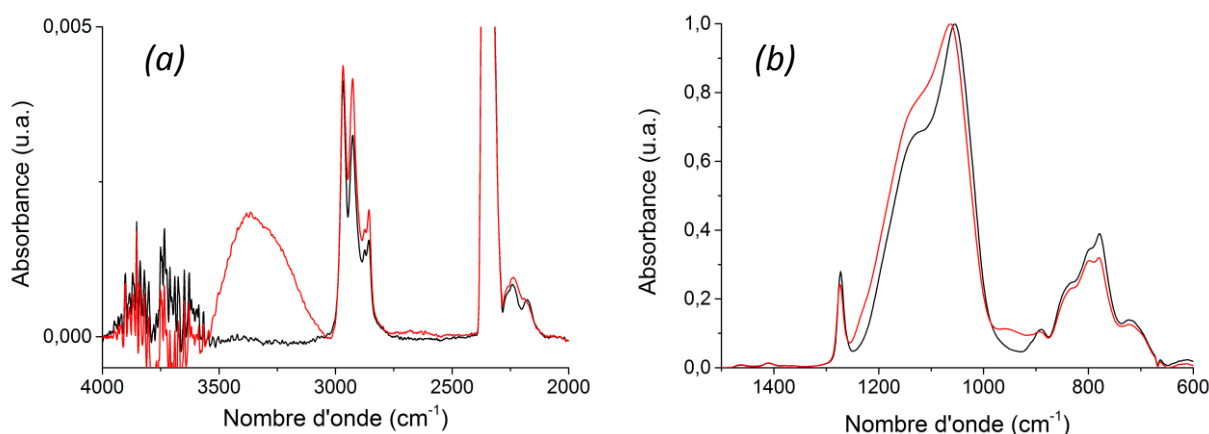
Il est difficile de conclure sur les mécanismes à l'œuvre dans ces modifications, car la composition des chimies utilisées n'est pas entièrement connue. La présence d'espèces organiques et d'eau adsorbée est toutefois explicable par la présence de tensioactifs dans ces suspensions (*slurries*), qui pourraient rester adsorbés en surface après le rinçage. En effet, les tensioactifs sont essentiels pour la formation de suspensions stables (ici des nanoparticules de cérine), et leur présence expliquerait la présence d'espèces organiques et d'eau liée par liaison hydrogène. La diminution des liaisons Si-H est sans doute due à une réaction avec la solution chimique utilisée.



**Figure VI.2.12.** Spectres FTIR-ATR du low-*k* LDR3 *capping* (noir) et LDR3 *capping* modifié par CMP (rouge) (a) de 3500 à 2000  $\text{cm}^{-1}$ , et (b) de 1500 à 600  $\text{cm}^{-1}$ .

Globalement, le matériau est faiblement modifié par l'étape de CMP, mais cette étape est suivie par un post-traitement par plasma  $\text{NH}_3$  qui permet, dans une même étape, de désoxyder et de passiver la surface des lignes de cuivre par des liaisons Cu-N stables (voir partie I.2.a.4).

Des mesures d'angle de goutte montrent l'endommagement dû à ce plasma, avec une énergie de surface qui augmente de 47.3  $\text{mJ/m}^2$  à 58.2  $\text{mJ/m}^2$ . Le spectre infrarouge (Figure VI.2.13) montre également que les modifications sont plus importantes que pour le procédé de CMP seul.



**Figure VI.2.13.** Spectres FTIR-ATR du low-*k* LDR3 *bulk* (noir) et LDR3 *bulk* modifié par CMP et plasma  $\text{NH}_3$  (rouge) (A) de 4000 à 2000  $\text{cm}^{-1}$  et (b) de 1500 à 600  $\text{cm}^{-1}$ .

L'hydrophilie du matériau est confirmée par la présence du massif associé aux  $\nu_{\text{OH}}$  de l'eau (libre et liée) autour de 3300  $\text{cm}^{-1}$ , et l'absorbance des groupements silanol  $\nu_{\text{Si-OH}}$  autour de 950  $\text{cm}^{-1}$ . L'appauvrissement en groupements méthyle est marqué, à 1275  $\text{cm}^{-1}$  et dans le massif autour de 800  $\text{cm}^{-1}$ . La bande d'absorption liée aux espèces organiques (3000 à 2800  $\text{cm}^{-1}$ ) est attribuée à la contamination pendant l'exposition à l'atmosphère du laboratoire ou à la présence résiduelle de tensioactifs.

La modification des vibrations absorbant autour de 1100  $\text{cm}^{-1}$  peut correspondre à l'apparition de liaisons formées par le matériau avec l'azote du plasma, ou de modifications des ponts siloxanes.

Mais comme évoqué précédemment, la déconvolution de ces bandes ne semble pas faisable de façon rigoureuse pour mesurer d'éventuelles nouvelles contributions.

Finalement, le plasma de désoxydation du cuivre a un impact plus important sur le low- $k$  que l'étape de polissage en elle-même.

### VI.3. Conclusions sur les modifications chimiques et structurales

Comme l'étude des plasmas de gravure (fluorocarbonés) et du plasma de désoxydation (nitruré), la nature des principales modifications en surface est indépendante de la composition du plasma. Ceci est cohérent avec plusieurs études portant sur l'action des UV [34, 166, 167], présents dans tous les plasmas étudiés. Ceux-ci provoquent la rupture des liaisons Si-C (les plus faibles) et provoquent un appauvrissement en carbone à la surface du matériau, et l'apparition des silanols à la remise à l'air. La modification est donc localisée en surface, puisque les UV sont absorbés selon une loi exponentielle de type Beer-Lambert, et l'intensité  $I$  à une profondeur  $t$  s'exprime par l'équation (VI.3).

$$I(\lambda, t) = I_0(\lambda) \exp(-\alpha t) \quad (\text{VI.3})$$

où  $I_0$  est l'intensité incidente, et  $\alpha$  est le coefficient d'absorption (en  $\text{m}^{-1}$ ).

La zone d'appauvrissement en carbone observée après un plasma et mesurée par ToF-SIMS est également cohérente avec cette explication, avec une modification importante en surface qui décroît rapidement. Les modifications plus légères observées dans l'ensemble des couches traitées par plasma peuvent être explicables par la diffusion d'ions et de radicaux réactifs dans le réseau poreux, avec une action localisée à la surface des pores. En effet, les ions diffusent dans le matériau à une profondeur moyenne (profil de Gauss) qui dépend de leur accélération.

Les modifications amenées par les nettoyages par voie chimique sont également observées dans toute l'épaisseur de la couche, et leur impact faible tend à montrer que leur action est également localisée à la surface des pores.

Finalement, on note que toutes les modifications des matériaux low- $k$ , récapitulées dans le Tableau VI.3.1, dépendent du taux de porosité. Le capping, moins poreux, présente systématiquement des modifications plus faibles que le *bulk*. Pour approfondir notre compréhension de cette protection, et plus largement de la diffusion d'espèces dans le matériau, il serait intéressant de connaître la taille et l'état de surface des pores. C'est pourquoi la partie suivante porte sur l'analyse microstructurale des matériaux de référence et des matériaux modifiés par les différents post-traitements.



**Tableau VI.3.1.** Récapitulatif des principales modifications chimiques subies lors des différentes étapes du procédé de fabrication.

	Impact sur la composition et la structure de la couche low-k	
	<i>Surface</i>	<i>Profondeur de la couche</i>
Plasmas de gravure	Couche fluorocarbonée (2-3 nm) ↗ énergie de surface, liaisons Si-OH, réticulation des liaisons Si-O-Si ↘ Carbone (groupements méthyle)	↗ Fluor, azote, Si-OH, eau adsorbée ↘ Carbone (groupements méthyle)
Nettoyage ac. glycolique	Attaque de la couche fluorocarbonée	Aucun impact mesuré
Nettoyage ac. fluorhydrique	Attaque de la couche fluorocarbonée ↗ énergie de surface, réticulation des liaisons Si-O-Si	↗ Carbone, hydrogène, réticulation des liaisons Si-O-Si ↘ Oxygène, eau adsorbée
CMP	↗ Silicium, eau adsorbée ↘ Oxygène, fluor, azote	A l'interface avec le substrat : ↗ carbone, silicium et ↘ oxygène
Plasma désox. NH <sub>3</sub>	↗ énergie de surface, liaisons Si-OH, réticulation des liaisons Si-O-Si ↘ Carbone (groupements méthyle)	

## **VII. Analyse microstructurale**

Comme nous l'avons déjà évoqué, la porosité des matériaux low- $k$  impacte directement ses propriétés fonctionnelles. Ainsi, la constante diélectrique est abaissée avec l'introduction de porosité dans le matériau, au détriment de ses propriétés mécaniques. En effet, la présence de pores signifie que le réseau silicique fait de liaisons Si-O<sub>x</sub> est interrompu. Il est donc essentiel de pouvoir caractériser la microstructure du matériau, en termes de porosité totale, mais aussi de la distribution en tailles des pores, et de leur interconnexion. Comme présenté dans le 2<sup>ème</sup> chapitre, l'analyse de la porosité peut être faite par diffusion (de rayons X par exemple), par annihilation de positrons, ou par adsorption de gaz.

Nous avons expliqué en partie II.1.a.1 qu'en l'état actuel, la méthode permettant d'extraire des tailles de micropores à partir de mesures d'adsorption ne tient pas compte de l'affinité entre les molécules sondes et la chimie de surface du matériau étudié. C'est pourquoi nous avons voulu étudier l'impact de ce facteur sur la mesure de la taille des pores. Nous commencerons donc par présenter les résultats de modélisation moléculaire d'adsorption de molécules de solvants (eau, méthanol et toluène) sur différentes surfaces de silices fonctionnalisées. L'exploitation de ces simulations permet de comprendre de façon détaillée les phénomènes à l'œuvre à l'échelle nanométrique. Les mesures de densité et de porosité seront ensuite discutées en tenant compte de ces résultats. Enfin, des techniques reposant sur l'utilisation de positrons et la diffusion de rayons X seront utilisées pour confronter les résultats obtenus et éviter le biais des interactions entre la sonde et le matériau.

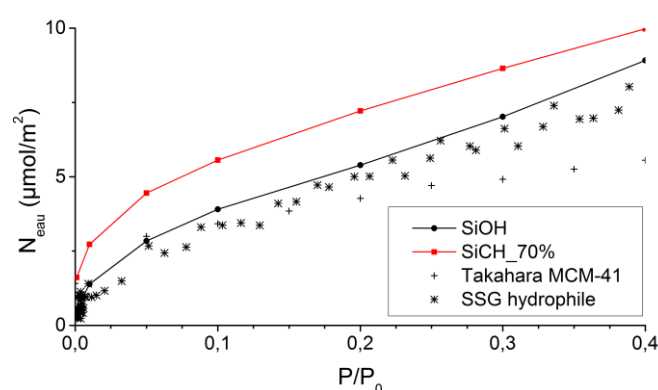
### **VII.1. Modélisation de l'adsorption de solvants sur silices fonctionnalisées**

Le but de ces modélisations était de mesurer l'adsorption d'eau, de méthanol et de toluène sur des surfaces de silice hydrophiles et hydrophobes, afin d'étudier l'influence de la composition de surface sur l'adsorption des solvants. Plusieurs systèmes ont donc été modélisés afin de mesurer l'adsorption des molécules utilisées pour la caractérisation de la porosité par EP. En effet, l'extraction des tailles de pores repose sur l'utilisation de courbes modèles ( $t$ -curves) mesurées sur une surface plane.

Une première étape était de comparer les résultats obtenus pour une surface de référence (silice hydroxylée), afin de confronter le comportement de cette surface modèle aux données de la littérature. Une surface méthylée et une surface trifluorométhylée ont ensuite été modélisées pour poursuivre cette étude et conclure sur l'influence de l'affinité sonde-surface sur les mesures d'adsorption.

### VII.1.a. Potentiels d'interaction.

Le nombre de molécules d'eau adsorbées sur la surface SiOH est rapporté par unité de surface ( $\text{m}^2$ ) afin de comparer les données simulées et celles de la littérature. Les résultats d'adsorption d'eau sur la surface de silice hydroxylée (Figure VII.1.1) montrent un comportement hydrophile, comme l'indique l'inflexion de la courbe aux basses pressions partielles. La dispersion des données expérimentales est faible pour  $0 < P/P_0 \leq 0,2$ , puis augmente avec la pression partielle, probablement du fait de porosités différentes (taille des pores, rugosité) entre les deux matériaux. Les résultats sont cohérents avec les données expérimentales de la littérature pour des matériaux MCM-41<sup>9</sup> [172], et avec les mesures faites en laboratoire sur une silice sol-gel (SSG) hydroxylée, décrite dans [173]. Ceci montre que les potentiels utilisés représentent correctement les phénomènes physiques en jeu dans ce cas.



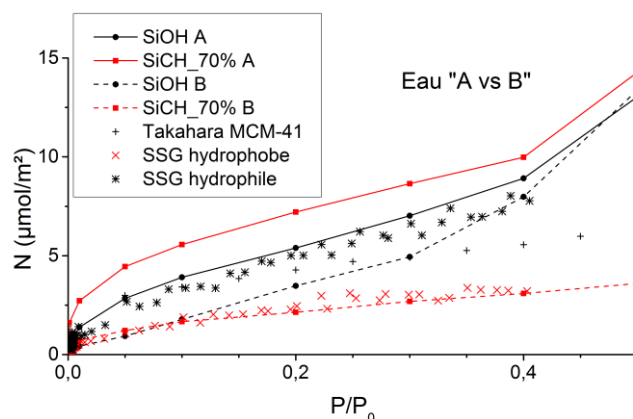
**Figure VII.1.1.** Isothermes d'adsorption à basse pression partielle de l'eau sur les surfaces simulées SiOH (cercles noir) et SiCH<sub>3</sub> (carrés rouge). Les symboles sont les mesures expérimentales sur silice hydrophile et les données de la littérature [172].

Les résultats concernant la surface partiellement méthylée sont montrés sur la même Figure VII.1.1. Le comportement aux basses pressions partielles est proche de celui de la silice hydrophile, et on observe même une quantité adsorbée plus élevée, ce qui est surprenant. En effet, la surface d'une couche de silice méthylée devrait être hydrophobe, et donc présenter une adsorption d'eau plus faible que la surface « SiOH ». Ce résultat a été attribué aux potentiels utilisés pour les surfaces. C'est pourquoi deux potentiels ont ensuite été évalués.

La première forme « A » consiste à prendre en compte les interactions des atomes d'hydrogène des molécules H<sub>2</sub>O et CH<sub>3</sub>OH dues aux potentiels de Lennard-Jones seulement avec les H des groupements CH<sub>3</sub> et les F des groupements CF<sub>3</sub>. La forme « B » consiste à ajouter un potentiel dit PN-TraZ entre les hydrogènes de H<sub>2</sub>O et CH<sub>3</sub>OH et les atomes Si, O et H. Ce potentiel particulier a été développé pour modéliser la physisorption d'espèces dans un matériau silicalite-1 [174], et était susceptible de mieux décrire les interactions mises en jeu. Dans les deux cas, les interactions coulombiennes sont inchangées.

<sup>9</sup> Pour "Mobil Crystalline Materials, number 41", une silice à mésoporosité ordonnée hydrophile utilisée comme support de catalyse.

La comparaison des résultats (Figure VII.1.2.) montre que le changement de potentiel modifie effectivement le comportement de l'eau sur la surface  $\text{SiCH}_3$  ( $\eta = 70\%$ ). En effet, pour le potentiel B, les valeurs obtenues pour la silice méthylée sont plus proches de celles de la littérature. Mais par rapport à la surface  $\text{SiOH}$ , l'adsorption reste plus importante sur la surface méthylée à basse pression partielle. La comparaison aux valeurs expérimentales nous a finalement permis de retenir la forme A des potentiels d'interaction, qui donne une meilleure correspondance avec les données expérimentales pour la silice hydroxylée.



**Figure VII.1.2.** Isothermes d'adsorption à basse pression partielle de l'eau sur les surfaces simulées  $\text{SiOH}$  (noir) et  $\text{SiCH}_3$  (rouge) pour les potentiels A (trait continu) et B (pointillés). Les symboles sont les mesures expérimentales sur silice hydrophobe et hydrophile et les données de la littérature [172].

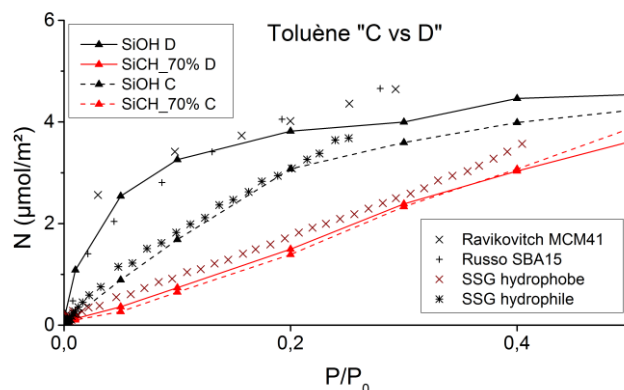
Une étude plus poussée des configurations modélisées montre que ce phénomène est en fait dû à la morphologie de la surface. En effet, les molécules d'eau adsorbée à basse pression partielle se trouvent liées à des atomes d'oxygène participant aux ponts siloxanes du squelette de silice. Ces sites accessibles aux molécules présentent une charge partielle négative sur l'atome d'oxygène, et permettent l'adsorption d'eau avec des enthalpies élevées. Indépendamment des potentiels de Lennard-Jones utilisés, une quantité adsorbée plus élevée est alors obtenue pour les surfaces  $\text{SiCH}_3$  que pour la surface de silice hydroxylée. Ceci pourrait être dû à un effet de taille du système, où la densité surfacique de ponts siloxanes accessibles serait plus élevée que pour un matériau réel.

Une étude identique a été effectuée pour la molécule de méthanol, mais ne montre cette fois pas de différence qualitative entre les résultats selon les deux potentiels. Au vu des résultats obtenus pour l'eau, on a encore une fois conclu que l'utilisation de la forme A du potentiel Lennard-Jones était la plus adaptée.

Dans le cas du toluène, afin de rester cohérents entre les différentes modélisations, nous avons également comparé deux potentiels d'interaction (Figure VII.1.3). La forme « C » consiste à prendre en compte les interactions de Lennard-Jones entre les atomes H du toluène et tous les atomes de la surface (comme dans le cas B pour  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CH}_3\text{OH}$ ). La forme « D » consiste à négliger ces interactions Lennard-Jones, sauf pour les silanols de surface (comme dans le cas A), elle n'est donc pas applicable pour les surfaces où les groupements OH sont totalement substitués.

Ici encore, des différences quantitatives sont observées en fonction des surfaces, mais les deux potentiels considérés modifient peu le résultat qualitatif. En effet, la dispersion des données bibliographiques correspond à la différence de comportement pour la silice hydrophile. En cohérence

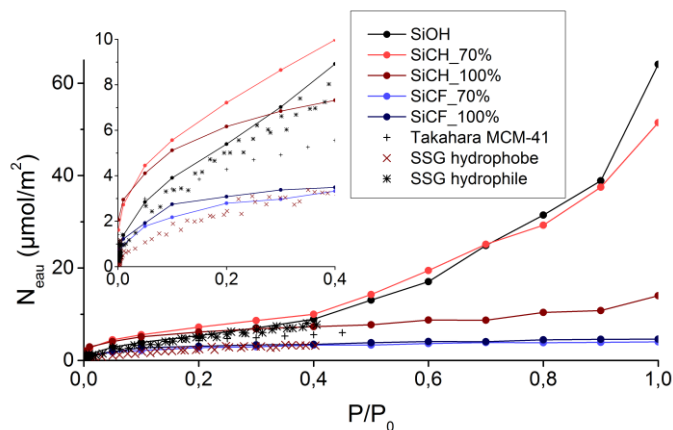
avec les cas de l'eau et du méthanol, on utilise donc préférentiellement la forme D pour les surfaces SiOH, SiCH<sub>3</sub> ( $\eta = 70\%$ ) et SiCF<sub>3</sub> ( $\eta = 70\%$ ) qui présentent des groupements hydroxyle de surface.



**Figure VII.1.3.** Isothermes d'adsorption de toluène sur les surfaces SiOH (noir) et SiCH<sub>3</sub> (rouge) pour les potentiels A (trait continu) et B (pointillés). Les symboles sont les données de la littérature pour des silices hydrophiles MCM-41 [175] et SBA-15<sup>10</sup> [176] et les mesures expérimentales sur silices sol-gel hydrophobe et hydrophile.

### VII.1.b. Adsorption d'eau.

Selon les isothermes obtenus (Figure VII.1.4), on observe que deux surfaces (SiOH et SiCH<sub>3</sub> partiellement méthylée) ont un comportement hydrophile, avec l'adsorption d'une première couche de molécules à basse pression partielle, et une adsorption multicouche à partir de  $P/P_0 = 0.4$ . La surface SiCH<sub>3</sub> totalement méthylée, et les deux surfaces SiCF<sub>3</sub> ont un comportement très hydrophobe, avec une adsorption qui reste faible dans toute la gamme de pressions partielles.



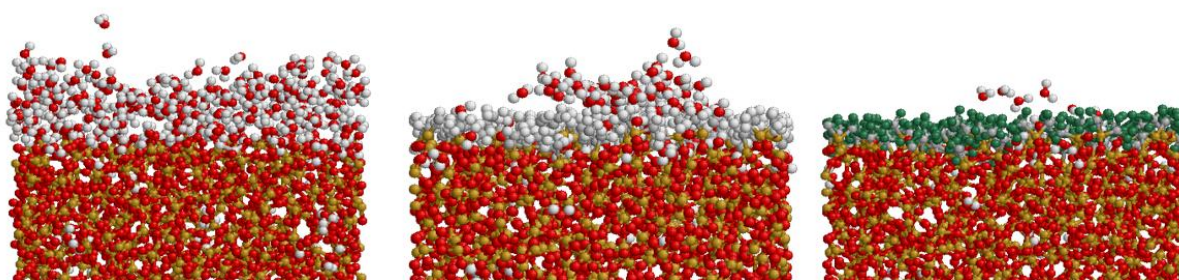
**Figure VII.1.4.** Isothermes d'adsorption d'eau sur les cinq surfaces considérées. Les symboles sont les données de la littérature pour une silice MCM-41 [172] et les mesures expérimentales sur les silices sol-gel hydrophobe et hydrophile.

Le taux de substitution des groupements hydroxyle joue un rôle important sur l'adsorption d'eau pour la surface méthylée. En effet, avec une proportion de 30 % de groupements hydroxyle par rapport aux groupements méthyle, le comportement observé est similaire à celui d'une silice

<sup>10</sup> Pour « Santa Barbara Amorphous, number 15 », une silice à mésoporosité ordonnée hydrophile utilisée pour des applications de capteurs ou de distribution de médicament.

totalement hydroxylée. Dans le cas des surfaces trifluorométhylées, par contre, les groupements hydroxyle n'ont aucun impact sur la quantité d'eau adsorbée. Ceci est interprété comme un encombrement stérique des groupements  $\text{CF}_3$  qui empêchent l'accès aux ponts siloxanes, (pour  $\eta = 100\%$ ), mais aussi aux  $\text{Si-OH}$  (pour  $\eta = 70\%$ ).

Les configurations obtenues pour l'adsorption d'eau sur les surfaces hydrophiles et hydrophobes (Figure VII.1.5) montrent également que les molécules adsorbées sur ces dernières ne forment pas un film uniforme sur la surface. On observe plutôt des amas (ou *clusters*) autour des premières molécules adsorbées sur la surface au niveau des ponts siloxanes exposés. Les groupements hydrophobes semblent ensuite empêcher la formation d'un film continu sur la surface, ce qui correspondrait à une énergie de surface localement élevée (site d'adsorption) mais faible autour de ces sites favorables (groupements hydrophobes), ce point restant toujours en discussion.



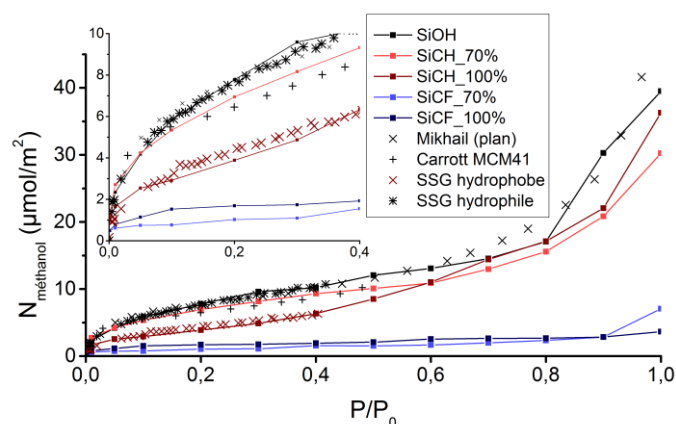
**Figure VII.1.5.** Adsorption d'eau sous forme de film sur la surface  $\text{SiOH}$  (gauche), et en agrégats sur les surfaces  $\text{SiCH}_3$  (milieu) et  $\text{SiCF}_3$  (droite) ( $\eta = 100\%$ ), à pression partielle proche de  $P_0$ . Le code couleur des atomes est : O (rouge), Si (or), H (blanc), C (gris) et F (vert).

En ce qui concerne les matériaux low- $k$ , ces résultats sont cohérents avec les caractérisations physico-chimiques par FTIR et par angle de goutte en partie VI.2. En effet, une très faible adsorption d'eau est mesurée dans le matériau de référence, dont la surface des pores est de type  $\text{SiCH}_3$  hydrophobe. Les mesures montraient une adsorption d'eau plus élevée dans le matériau low- $k$   $\text{SiOCH}$  après gravure, *i.e.* après substitution de groupements méthyle par des silanols sous l'effet du plasma en surface.

On note la présence de quelques molécules d'eau au sein du squelette silicique. En fait, la densité de la silice amorphe permet effectivement d'adsorber de petites molécules comme l'hélium ou le néon [177] (ici l'eau et le méthanol) dans le matériau, dans les espaces libres interstitiels entre les tétraèdres formés par les ponts siloxanes. La position de ces molécules situées dans le réseau dense est donc possible physiquement, mais en pratique ceci n'est pas observé. En effet les temps de diffusion sont de quelques jours à température ambiante [178], ce qui dépasse largement la durée habituelle de mesures d'EP.

### **VII.1.c. Adsorption de méthanol**

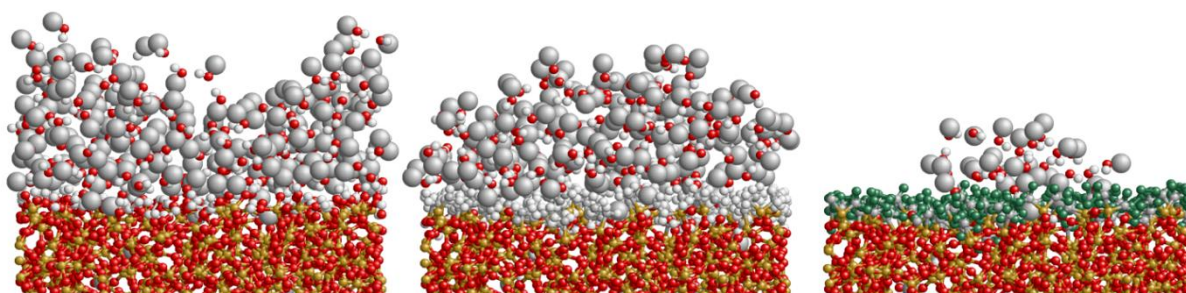
Les isothermes d'adsorption (Figure VII.1.6) montrent cette fois que le méthanol a un comportement mouillant pour trois des cinq surfaces, alors que les deux surfaces trifluorométhylées présentent une adsorption faible et linéaire dans toute la gamme de pressions partielles. L'accord entre les données expérimentales et les données simulées est très bon à basse pression partielle, d'une part entre la surface  $\text{SiOH}$  et les silices hydroxylées, et d'autre part entre la surface  $\text{SiCH}_3$  et la silice hydrophobe.



**Figure VII.1.6.** Isothermes d'adsorption de méthanol sur les cinq surfaces considérées. Les points sont les données de la littérature pour une silice hydrophile dense [86] et une silice mésoporeuse MCM-41 [179] et les mesures expérimentales sur silices sol-gel hydrophobe et hydrophile.

A la différence du cas de l'eau, l'adsorption pour  $P/P_0 < 0,4$  est plus faible pour la surface totalement méthylée, comparativement à la surface SiOH et SiCH<sub>3</sub> ( $\eta = 70\%$ ). L'adsorption à basse pression partielle pour ces deux surfaces, est donc plus élevée du fait de la présence des groupements silanol. L'adsorption linéaire indique que les groupements CF<sub>3</sub> semblent bloquer tout site d'adsorption favorable sur les surfaces trifluorométhylées, ce qui ne permet pas la formation d'un film.

Les configurations obtenues (Figure VII.1.7) permettent d'expliquer les différences entre la surface méthylée sans groupements hydroxyle d'une part, et la silice hydroxylée et méthylée ( $\eta = 70\%$ ) de l'autre.



**Figure VII.1.7.** Adsorption de méthanol sous forme de film sur la surface SiOH (gauche) et SiCH<sub>3</sub> ( $\eta = 100\%$ , milieu), et en amas sur la surface et SiCF<sub>3</sub> ( $\eta = 100\%$ , à droite), à  $P/P_0 = 0,9$ . Le code couleur des atomes est : O (rouge), Si (or), H (blanc), C (gris) et F (vert). Les groupements CH<sub>3</sub> des molécules de méthanol sont représentés par un « atome » gris plus gros.

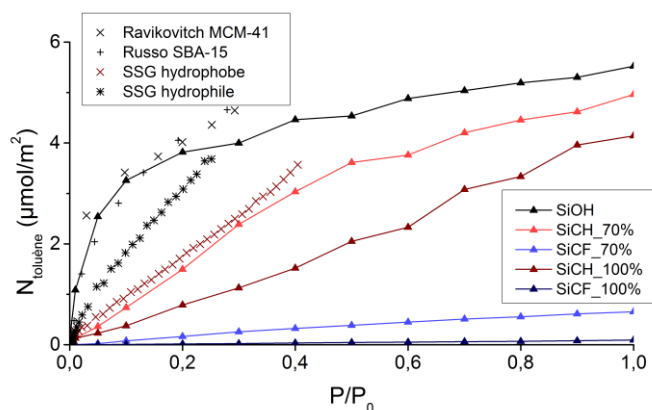
Comme pour l'eau, les premières molécules adsorbées sur la surface SiCH<sub>3</sub> ( $\eta = 100\%$ ) se trouvent sur les oxygènes des liaisons Si-O-Si accessibles. La différence entre les surfaces à basse pression partielle ne semble pas due à l'accessibilité de ces sites, puisque les molécules d'eau y ont accès. L'asymétrie de la molécule de méthanol pourrait l'expliquer. En effet, les premières molécules (d'eau ou de méthanol) sont adsorbées par liaison hydrogène sur les ponts siloxanes. L'eau peut alors former de nouvelles liaisons hydrogènes avec les autres molécules, alors que le méthanol présente un groupement CH<sub>3</sub> qui ne peut former ce type de liaison.



Aux plus hautes pressions partielles ( $P/P_0 > 0,4$ ), la faible énergie de surface du méthanol permet ensuite la formation d'un film continu pour les trois surfaces. Comme dans le cas de l'eau, la présence de quelques molécules adsorbées dans le réseau dense de silice est observée.

### VII.1.d. Adsorption de toluène

Les isothermes d'adsorption du toluène sur les cinq surfaces sont montrées sur la Figure VII.1.8. L'accord entre les résultats obtenus pour la silice hydroxylée et les données expérimentales est bon pour les données de la littérature et les mesures expérimentales sur SSG hydrophile, étant donné la dispersion des valeurs. Les résultats obtenus pour la surface  $\text{SiCH}_3$  ( $\eta = 70\%$ ) sont en très bon accord quantitatif avec les mesures sur silice hydrophobe.



**Figure VII.1.8.** Isothermes d'adsorption de toluène sur les cinq surfaces considérées. Les symboles sont les données de la littérature [158, 159] et les mesures expérimentales sur silices sol-gel hydrophobe et hydrophile.

Pour la surface  $\text{SiOH}$ , une inflexion marquée à basse pression partielle indique la formation d'une couche, qui sature rapidement (au-delà de  $P/P_0 = 0,2$ ). Pour les autres surfaces, l'adsorption se fait quasiment dans un régime de Henry [180], *i.e.* avec un volume adsorbé proportionnel à la pression partielle d'adsorbat sur tout l'intervalle de pressions partielles. Ceci est représentatif d'une faible affinité sonde-surface pour toutes ces surfaces.

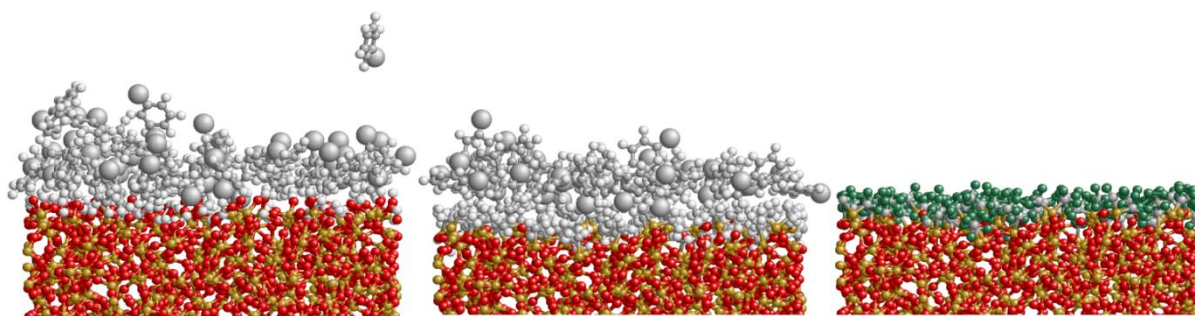
L'effet du taux de substitution des groupements  $\text{Si-OH}$  est très clair sur la pente des courbes, et donc l'affinité avec le toluène. Contrairement aux cas de l'eau et du méthanol, les résultats pour la surface de silice méthylée comportant 30 % de groupements  $\text{Si-OH}$  ne se rapprochent pas de ceux obtenus pour la surface  $\text{SiOH}$ , mais sont intermédiaires entre  $\text{SiCH}_3$  ( $\eta = 100\%$ ) et  $\text{SiOH}$ . De même, la surface trifluorométhylée ( $\eta = 70\%$ ) présente une faible adsorption de toluène, intermédiaire entre  $\text{SiCF}_3$  ( $\eta = 100\%$ ) et  $\text{SiCH}_3$  ( $\eta = 100\%$ ). Ceci montre une piste intéressante pour ajuster les propriétés adsorbantes d'un matériau selon un traitement réactif de la surface des pores.

Ces isothermes montrent également un comportement particulier du toluène par rapport aux deux premières molécules considérées. En effet, la formation d'un film multicouche n'est jamais observée vers les hautes pressions partielles, même sur la surface la plus hydrophile. Ceci montre que les interactions avec la surface sont bloquées par les premières molécules de toluène adsorbées (dès la formation d'une monocouche).

Les configurations (Figure VII.1.9) montrent effectivement une seule couche de molécules sur la surface et  $\text{SiCH}_3$  ( $\eta = 100$ ), et aucune molécule adsorbée sur la surface trifluorométhylée.



L'orientation des molécules par rapport à leur groupement  $\text{CH}_3$  semble aléatoire, mais les molécules présentent généralement un angle ( $\sim 45^\circ$ ) avec la surface.

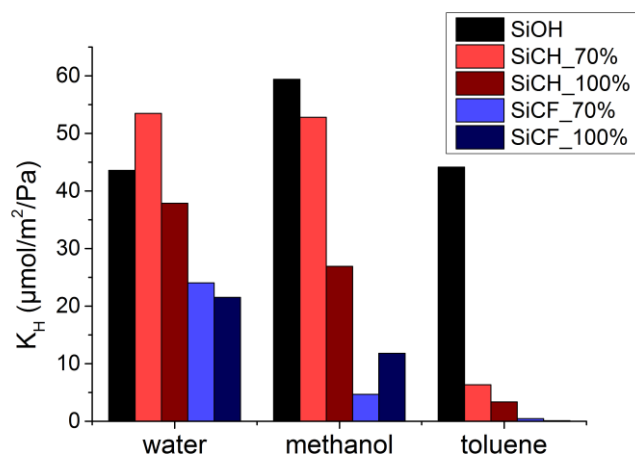


**Figure VII.1.9.** Adsorption de toluène sous forme de film sur la surface  $\text{SiOH}$  (gauche) et  $\text{SiCH}_3$  ( $\eta = 100\%$ , milieu), et absence d'adsorption sur la surface et  $\text{SiCF}_3$  ( $\eta = 100\%$ , à droite), à  $P/P_0 = 0,9$ . Code couleur : O (rouge), Si (or), H (blanc), C (gris) et F (vert). Les groupements  $\text{CH}_3$  des molécules de toluène sont représentés par un atome gris plus gros.

Finalement, les interactions avec le toluène sont généralement faibles du fait de sa relative apolarité. Ceci sera mis en regard des mesures d'adsorption par ellipso-porosimétrie sur les matériaux low- $k$  en partie VII.2.

### VII.1.e. Analyse de l'affinité sonde-surface

Afin d'avoir une estimation quantitative de l'affinité sonde-surface, la constante de Henry peut être extraite pour tous les systèmes étudiés (Figure VII.1.10), pour les points où l'adsorption est linéaire (généralement vrai pour  $P/P_0 < 0,1$ ).



**Figure VII.1.10.** Constante de Henry extraite pour tous les systèmes, calculée par régression linéaire pour  $P/P_0 < 0,1$ .

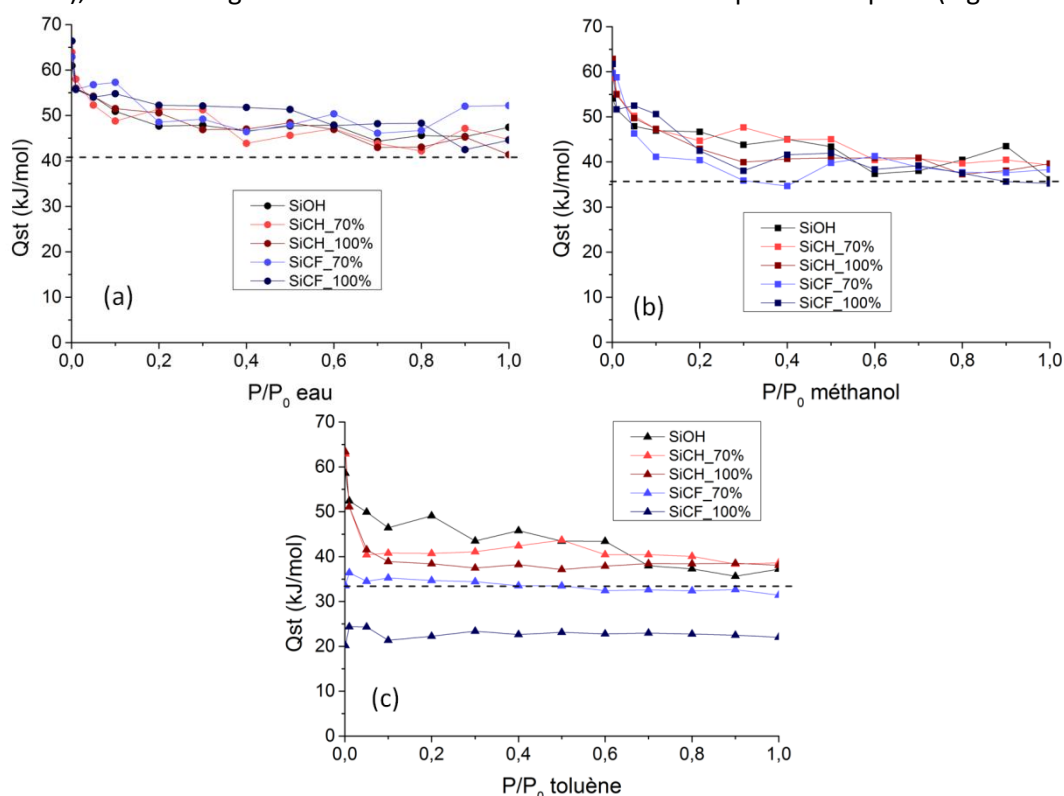
En premier lieu, des valeurs de  $K_H$  élevées ( $K_H > 30 \mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{Pa}$ ) sont caractéristiques d'une affinité élevée des trois sondes pour la surface  $\text{SiOH}$  (groupements polaires). Les cas de l'eau et du méthanol sur les surfaces méthylées montrent l'affinité avec les oxygènes des ponts siloxanes accessibles aux molécules, et la différence entre les taux de substitution. Le toluène montre une forte affinité avec la surface  $\text{SiOH}$ , mais une très faible affinité pour les autres surfaces ( $K_H < 10 \mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{Pa}$ ) Ainsi la

présence de groupements silanol augmente fortement l'affinité avec toutes les sondes, fortement ou faiblement polaires.

On note que l'affinité du méthanol pour la surface SiOH est toutefois supérieure à celle de l'eau. Ceci est attribué à une différence d'énergie de surface (interactions adsorbat-adsorbat) entre ces deux espèces. L'énergie de surface de l'eau étant élevée, elle a tendance à former des liaisons avec les autres molécules d'eau, et non avec la surface. Le méthanol, par contre, a une énergie de surface faible, et il est donc plus favorable de mouiller la surface.

Les groupements  $\text{CF}_3$  des surfaces trifluorométhylées empêchent l'accès des molécules à la plupart de ces sites, et présentent une faible affinité avec toutes les molécules sondes, indépendamment du taux de substitution. La molécule de toluène, faiblement polaire, est trop grosse pour accéder aux sites favorables. Cet encombrement stérique fait qu'elle ne peut interagir qu'avec les silanols de la surface de silice SiOH, et ne peut accéder à aucun site « fort » (avec une enthalpie de liaison élevée) pour les autres surfaces. Les valeurs de  $K_H$  obtenues sont donc cohérentes avec les affinités sonde-surface discutées précédemment.

En étudiant les variations d'énergie totale du système, calculée pour chaque pas de calcul (voir partie V.3.b), on extrait également les valeurs de la chaleur isostérique d'adsorption (Figure VII.1.11).



**Figure VII.1.11.** Chaleurs isostériques extraites des modélisations d'adsorption (a) de l'eau, (b) du méthanol, et (c) du toluène sur les cinq surfaces (noir : SiOH, rouge :  $\text{SiCH}_3$  ( $\eta = 70\%$ ), marron :  $\text{SiCH}_3$  ( $\eta = 100\%$ ), bleu clair :  $\text{SiCF}_3$  ( $\eta = 70\%$ ), bleu foncé :  $\text{SiCF}_3$  ( $\eta = 100\%$ ). Les lignes pointillées représentent l'enthalpie de vaporisation.

Les chaleurs isostériques d'adsorption d'eau et de méthanol sont similaires pour les cinq surfaces. Les premiers points correspondent à l'adsorption sur les sites forts, avec des valeurs autour de 65 kJ/mol pour les deux solvants. Ceci est cohérent avec les données de la littérature [181], qui sont respectivement 60 et 80 kJ/mol pour des silices hydroxylées amorphe et cristalline. Les valeurs se

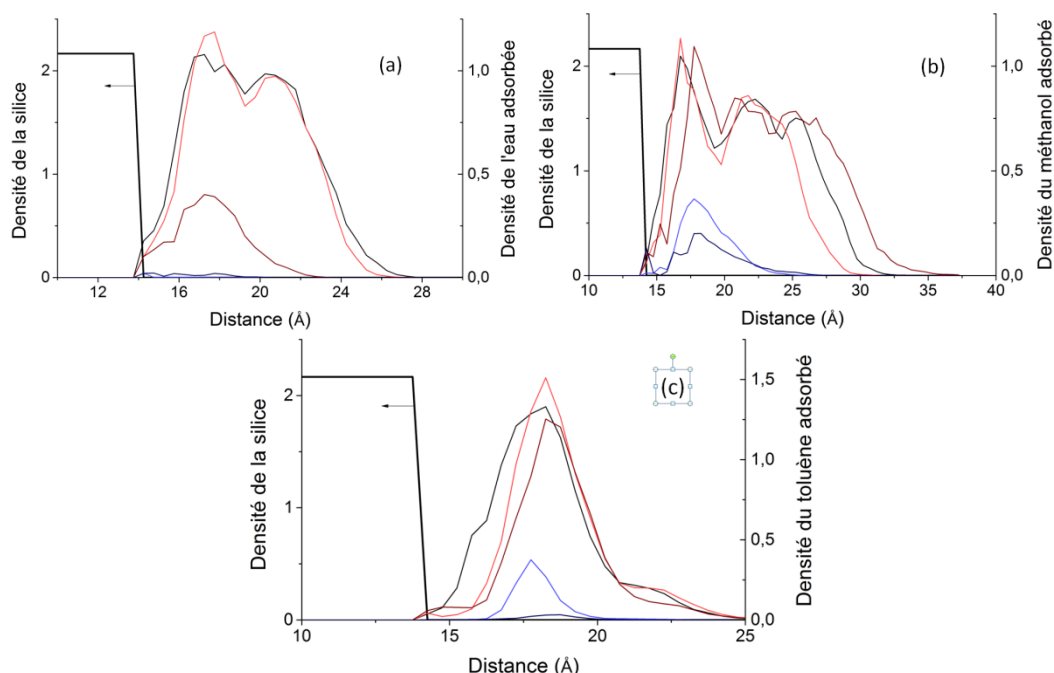
stabilisent ensuite et tendent vers les valeurs correspondant à l'enthalpie de vaporisation du solvant (40,7 kJ/mol pour l'eau et 35,3 kJ/mol pour le méthanol). En effet, en deçà de cette valeur, il n'est plus énergétiquement favorable de passer de la phase vapeur à l'état adsorbé.

Dans le cas du toluène, la forme des courbes est similaire pour les surfaces SiOH, SiCH<sub>3</sub> ( $\eta = 70\%$ ) et SiCH<sub>3</sub> ( $\eta = 70\%$ ), avec des premiers points situés autour de 65 kJ/mol. Pour les deux surfaces trifluorométhylées, les premières valeurs se situent respectivement à 35 kJ/mol et 25 kJ/mol pour un taux  $\eta = 70\%$  et 100 %. Dans ces cas, la chaleur d'adsorption est constante sur toute la gamme de pression partielle. D'autre part, les valeurs sont égales (pour  $\eta = 70\%$ ) ou inférieures (pour  $\eta = 100\%$ ) à l'enthalpie de vaporisation du toluène (38,1 kJ/mol). Ceci montre que l'adsorption est peu favorable pour  $\eta = 70\%$ , et que les molécules présentes sont probablement en phase gazeuse.

Les chaleurs d'adsorption et la constante de Henry sont donc complémentaires pour donner une image « énergétique » des isothermes d'adsorption. En effet,  $K_H$  montre l'affinité entre les premières molécules adsorbées et les groupements de surface, alors que  $Q_{st}$  montre le processus de diminution de l'énergie de surface (donc du système) avec l'adsorption de molécules.

### VII.1.f. Organisation des molécules adsorbées

Afin de mieux comprendre la façon dont les molécules sont liées à la surface, le profil de densité de la couche adsorbée (normalisé par la densité de la phase liquide *bulk*) a été extrait des modélisations (Figure VII.1.12).



**Figure VII.1.12.** Profils de densité à 0,9  $P_0$ , (a) de l'eau, (b) du méthanol, et (c) du toluène sur les cinq surfaces de silice: SiOH (noir), SiCH<sub>3</sub> (rose :  $\eta = 70\%$ , rouge :  $\eta = 100\%$ ) et SiCF<sub>3</sub> (bleu clair :  $\eta = 70\%$ , foncé :  $\eta = 100\%$ ). Le trait gras noir représente la densité calculée de la silice modélisée.

En rapportant le nombre de molécule par unité de volume à la densité du liquide non-confiné (ou *bulk*), on obtient en effet les profils de densité relative pour les différents adsorbats. Les valeurs sont obtenues sur une moyenne des 1000 dernières configurations GCMC calculées.

Ces profils montrent l'organisation en couches des molécules à une pression partielle proche de la pression de vapeur saturante ( $0,9 P_0$ ). Pour l'eau, on observe jusqu'à deux couches pour les surfaces hydrophiles ( $\text{SiOH}$ ,  $\text{SiCH}_3$  partiellement substituée), une seule couche peu dense (amas de molécules) pour  $\text{SiCH}_3$  (totalement substitué), et des profils correspondant à quelques molécules pour  $\text{SiCF}_3$ . Dans le cas du méthanol également, on attribue les profils de densité pour les surfaces fluorées à des amas, alors que l'organisation porte jusqu'à trois couches pour les autres surfaces. Pour le toluène, l'organisation ne dépasse pas la monocouche. La molécule observée précédemment sur la surface  $\text{SiCF}_3$  se trouve (en moyenne) à une distance de 5 Å de la surface.

Finalement, cette organisation dépend à la fois des surfaces, mais aussi de l'énergie de surface de la sonde. En effet, l'adsorption des couches se fait sur les premières molécules déjà adsorbées, mais ne se poursuit que si l'énergie de surface du solvant le permet. Ainsi il est énergétiquement favorable de former plusieurs couches de méthanol sur la couche totalement méthylée, alors que l'eau reste sous forme d'amas. De la même façon, le méthanol forme des amas sur les surfaces fluorées, alors que seulement quelques molécules d'eau peuvent y être adsorbées. Dans le cas du toluène, quelle que soit la surface, la taille de la molécule va faire que les interactions sont « écrantées » dès la première monocouche.

### **VII.1.g. Bilan sur la modélisation d'adsorption de gaz**

On peut finalement conclure que l'adsorption dépend au premier ordre de la polarité des groupements de surface, avec une quantité adsorbée plus élevée pour toutes les molécules sondes sur la surface  $\text{SiOH}$ . L'accessibilité des groupements polaires joue aussi un rôle important, comme le montre la comparaison des surfaces méthylées et trifluorométhylées comportant 30 % de groupements silanol. Dans le premier cas, la surface est hydrophile, avec une adsorption d'eau comparable à la silice hydroxylée. Dans le second cas, la taille des atomes de fluor étant supérieure à celle des atomes d'hydrogène, les silanols ne sont plus accessibles et la surface a un comportement fortement hydrophobe.

L'énergie de surface de la sonde est également importante, puisque l'adsorption de molécules n'est favorable que si elle permet de diminuer l'énergie totale du système. Ainsi l'eau ( $\gamma_{LV} = 71,8 \text{ mJ/m}^2$ ) ne forme un film que sur la surface hydroxylée, alors que le méthanol ( $\gamma_{LV} = 22,5 \text{ mJ/m}^2$ ) forme une monocouche continue sur toutes les surfaces, à l'exception des surfaces trifluorométhylées, qui ne comportent aucun site « fort » accessible. L'adsorption se poursuit donc en multicouche dans les cas où des groupements polaires sont accessibles. Finalement, le toluène ( $\gamma_{LV} = 28,5 \text{ mJ/m}^2$ ) est faiblement adsorbé sur les surfaces  $\text{SiOH}$  et  $\text{SiCH}_3$ . Sa taille importante masque les interactions avec la surface à partir de la monocouche, et ses liaisons faiblement polaires ne permettent pas de liaisons fortes entre les molécules de toluène. Dans le cas des surfaces  $\text{SiCF}_3$ , aucun site fort n'est accessible pour  $\eta = 70 \%$ , et on n'observe que quelques molécules adsorbées. Pour  $\eta = 100 \%$ , les molécules présentes sont dans un état peu stable comme le montre la fonction de corrélation  $g(r)$ , ce qui est interprété comme une adsorption en phase gazeuse.

### VII.1.h. *Modèle pour l'épaisseur d'une couche adsorbée*

A partir de cet ensemble de simulations, nous proposons un modèle pour l'épaisseur d'une couche adsorbée sur une surface de silice fonctionnalisée.

Dans le cadre de la théorie du mouillage [166, 167], le coefficient d'étalement  $S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV})$  permet de décrire les différentes situations de mouillage (partiel ou total).  $S > 0$  correspond à un mouillage total, alors qu'un  $S < 0$  correspond à un mouillage partiel ou un comportement non-mouillant. Cette théorie est très puissante, mais d'un point de vue pratique, il est difficile d'estimer  $\gamma_{SV}$  et  $\gamma_{SL}$  indépendamment. La question est encore plus complexe quand on prend en compte l'adsorption pour minimiser l'énergie libre de la surface solide.  $\gamma_{SV}$  est alors donnée par l'expression de l'isotherme d'adsorption de Gibbs (équation (VII.1)).

$$\gamma_{SV} = \gamma_0 + \int_0^P \Gamma(P) k_B T \ln(P) \quad (\text{VII.1})$$

où  $\gamma_0$  est la tension de surface du solide (dans le vide),  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $P$  la pression de gaz et  $\Gamma(P)$  la quantité adsorbée par unité de surface.

Afin d'obtenir un modèle simple de l'adsorption sur les surfaces de silices fonctionnalisées, on se restreint aux cas mouillants ( $S > 0$ ). Soit  $t$  l'épaisseur du film liquide adsorbé (L) sur la surface (S). Ce film est en contact avec un réservoir de gaz, qui impose une température  $T$  et un potentiel chimique  $\mu$ . En considérant un comportement de gaz parfait, la pression  $P$  est telle que  $\mu - \mu_0 = k_B \ln(P/P_0)$ , où  $\mu_0$  est le potentiel chimique qui correspond à la pression de vapeur saturante  $P_0$ .

Dans le cadre de la théorie de la surface de séparation (ou de division) de Gibbs (voir partie III.1), l'adsorption d'un gaz sur une surface mouillante peut être décrite en utilisant la théorie de l'adsorption et de la condensation capillaire de Derjaguin [184], qui repose sur l'expression du grand potentiel (ou énergie libre de Landau)  $\Omega$  du système décrit plus haut (équation (VII.2)).

$$\Omega(t) = -PV_G - P_L V_L + \gamma_S A + \gamma_{LG} A + AW(t) \quad (\text{VII.2})$$

où  $A$  est la surface du solide,  $P_L$  la pression dans la phase adsorbée,  $V_L = At$  et  $V_G = V - V_L$  le volume de la phase adsorbée et de la phase vapeur, respectivement ;  $\gamma_{LG}$  et  $\gamma_{SL}$  sont les tensions de surfaces gaz-adsorbat et solide-adsorbat.

$W(t)$  est le potentiel interfacial qui décrit l'adsorption à la surface, puisqu'il représente les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface.  $W(t)$  est relié à la pression de solvation (ou pression de disjonction)  $\Pi(t)$ , qui est souvent utilisée pour décrire les phénomènes d'adsorption et de déformation des matériaux poreux (équation (VII.3)).

$$\Pi(t) = -\frac{dW(t)}{dt} = P_G - P_L = (\rho_G - \rho_L) k_B T \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{VII.3})$$

où  $\rho_G$  et  $\rho_L$  sont les densités du gaz et de la phase adsorbée. L'épaisseur du film  $t$  à une pression donnée peut être obtenue en minimisant  $\Omega$  en fonction de  $t$ , c'est-à-dire pour  $d\Omega/dt=0$ . La partie droite de l'équation (VII.3) est obtenue en intégrant la relation de Gibbs-Duhem  $dP = \rho d\mu$  entre  $P(\mu)$  et  $P_0(\mu_0)$ . Pour des forces de dispersion,  $W(t)$  provient des forces de dispersion qui varient en  $1/r^6$ .

Quand on intègre sur une surface, on obtient l'équation (VII.4). En l'introduisant dans l'expression de la pression de disjonction, l'équation (VII.5) est obtenue :

$$W_{SLV}(t) = -\frac{A_{SLV}}{12\pi t^2} \quad (\text{VII.4})$$

$$\Pi(t) = -\frac{dW(t)}{dt} = -\frac{A_{SLV}}{6\pi t^3} \quad (\text{VII.5})$$

Dans ce cas, on retrouve l'équation (VII.6), exprimée sous la même forme que celle de Frenkel-Halsey-Hill (FHH) [105, 106, 169] :

$$t = \left( \frac{A_{SLV}}{6\pi(\rho_L - \rho_G)k_B T \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{\frac{1}{3}} \sim \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{VII.6})$$

En pratique, étant donné que les interactions moléculaires sont souvent la somme de plusieurs contributions (dispersion, interactions multipolaires, répulsion courte-distance), les données expérimentales ne suivent pas la loi de puissance en  $1/3$ , et la forme empirique suivante (équation (VII.7)) est préférée.

$$t = K \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)^{-\frac{1}{n}} \quad (\text{VII.7})$$

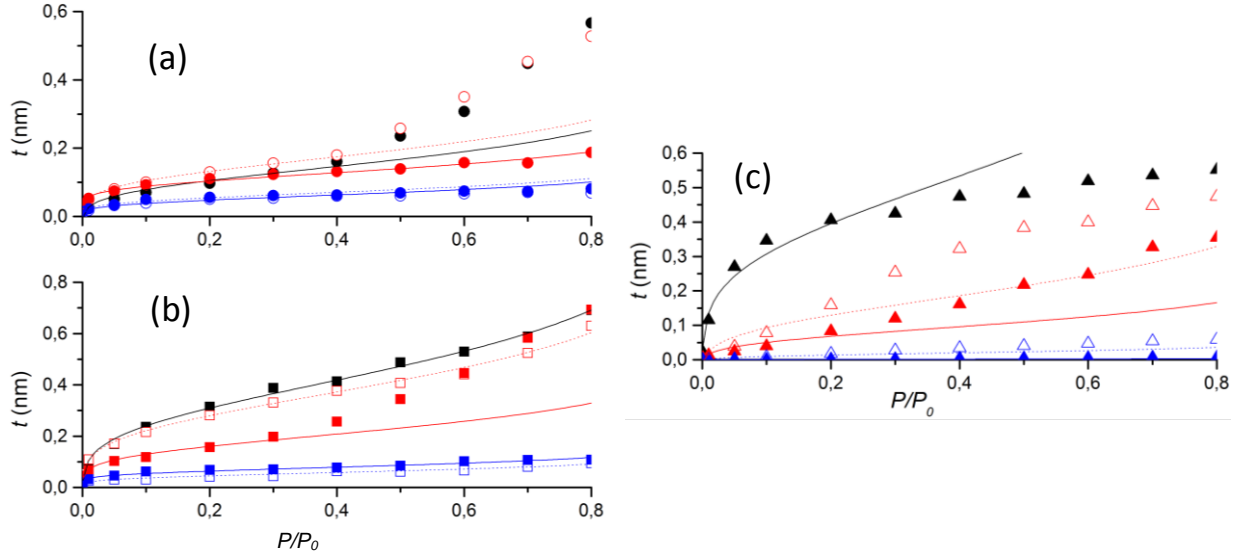
où  $K$  et  $n$  sont des paramètres obtenus par ajustement des données.  $n$  est généralement compris entre 2 et 3, et  $K$  dépend de la force des interactions solide-adsorbat. La forme la plus connue de l'équation (VII.7) est le  $t$ -plot de Halsey [134], pour lequel  $n = 3$  et  $K = 0,354 \times 5/2,303 = 0,769$  nm (voir aussi [186] pour une discussion de l'utilisation de l'équation de FHH pour décrire l'adsorption de gaz sur la silice).

Quand des forces de différentes natures sont impliquées (pas seulement des interactions de dispersion dipôle-dipôle), il peut être utile de considérer  $W(t)$  comme une fonction exponentielle décroissante [187]  $W(t) = S \exp(-t/\xi)$ , où  $S$  est le coefficient d'étalement décrit plus haut et  $\xi$  est une distance de corrélation liée à la portée des interactions physiques responsables de l'adsorption. Quand cette dernière forme est utilisée, l'épaisseur  $t$  du film devient finalement (équation (VII.8)) :

$$t = -\xi \ln\left(\frac{\xi}{S}(\rho_G - \rho_L)k_B T \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)\right) \quad (\text{VII.8})$$

L'utilisation de cette équation permet d'ajuster les isothermes modélisées d'adsorption de l'eau et du méthanol (Figure VII.1.13). L'accord est très bon aux basses pressions partielles, ce qui confirme la capacité de la théorie de Derjaguin de décrire l'adsorption des différents adsorbats sur les surfaces de silice hydroxylée et fonctionnalisées.

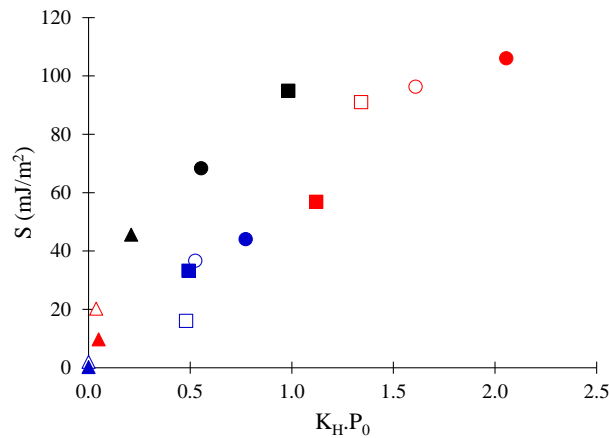
Malgré le fait que ce modèle décrive la formation d'un film (cas mouillant), son application aux cas non mouillants permet un ajustement aux basses pressions partielles des isothermes du toluène, et l'obtention des paramètres du modèle.



**Figure VII.1.13.** Isothermes d'adsorption simulées (a) de l'eau, (b) du méthanol et (c) du toluène, sur les surfaces SiOH (noir), SiCH<sub>3</sub> (rouge) et SiCF<sub>3</sub> (bleu). Symboles pleins :  $\eta = 100\%$ , symboles vides :  $\eta = 70\%$ . Les lignes sont les ajustements par le modèle de Derjaguin proposé.

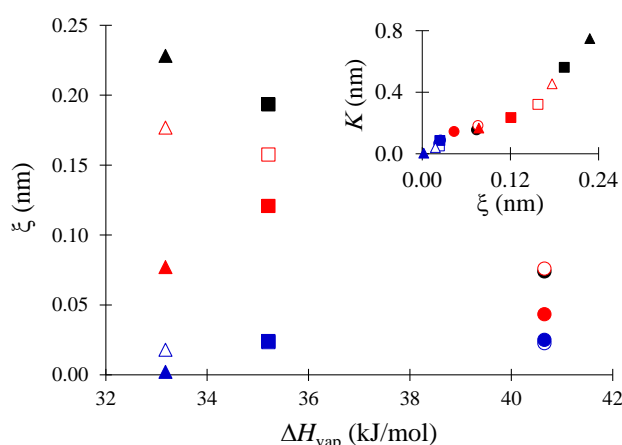
Afin de trouver des expressions simples pour les paramètres  $S$  et  $\xi$ , ceux-ci ont été tracés en fonction de quantités simples caractéristiques des propriétés interfaciales de l'adsorbat (énergie de surface, enthalpie de vaporisation...) et des interactions adsorbat/adsorbant (constante de Henry, chaleur d'adsorption...). Nous avons trouvé des relations intéressantes entre le paramètre  $S$  et la constante de Henry  $K_H$ , corrigée par la pression de vapeur saturante des gaz  $P_0$  (Figure VII.1.14).  $S$  varie linéairement avec  $K_H' = K_H P_0$ , avec une pente qui semble indépendante de la nature de la surface. Par contre, l'ordonnée à l'origine  $y_0$  semble corrélée à l'énergie de surface du solide, puisque cette valeur augmente dans l'ordre des surfaces (trifluorométhylée < méthylée < hydroxylée).

Ce résultat montre que  $S$  peut être estimé à partir de la pente de l'isotherme d'adsorption dans la gamme des basses pressions partielles. Ceci est cohérent avec des travaux antérieurs [188], qui montraient que la  $t$ -curve de référence devait être choisie en fonction de la force des interactions sonde-surface, estimée par la constante BET  $C_{BET}$  [132].



**Figure VII.1.14.** Coefficient d'étalement  $S$  en fonction de la constante de Henry corrigée par la pression de vapeur saturante  $K_H' = K_H P_0$  pour l'eau (cercles), le méthanol (carrés) et le toluène (triangles) adsorbés sur les surfaces de silice hydroxylée (noir), méthylée (rouge) et trifluorométhylées (bleu). Les symboles vides sont pour  $\eta = 70\%$ , et les pleins pour  $\eta = 100\%$ .

Le paramètre  $\xi$ , qui décrit la portée des interactions responsables de l'adsorption, a également été reporté en fonction des mêmes grandeurs, et la plus forte corrélation a été observée avec la chaleur latente de vaporisation  $\Delta H_{vap}$  (Figure VII.1.15). Selon le caractère hydrophile/hydrophobe de la surface,  $\xi$  présente un comportement différent en fonction des valeurs de  $\Delta H_{vap}$ .



**Figure VII.1.15.** Distances d'interaction  $\xi$  en fonction de  $\Delta H_{vap}$  [189] pour l'eau (cercles), le méthanol (carrés) et le toluène (triangles) adsorbés sur les surfaces de silice hydroxylée (noir), méthylée (rouge) et trifluorométhylées (bleu). Les symboles vides sont pour  $\eta = 70$  %, et les pleins pour  $\eta = 100$  %. L'insert montre le paramètre  $K$  du modèle de FHH en fonction de la longueur  $\xi$  dans le modèle de Derjaguin.

Pour les deux surfaces hydrophiles (hydroxylée et méthylée avec 30 % de silanol),  $\xi$  diminue linéairement avec l'augmentation de la polarité de l'adsorbat. Considérant que  $\Delta H_{vap}$  augmente avec la polarité du liquide, ceci est cohérent avec l'idée que l'adsorption d'adsorbats polaires est due au premier ordre aux interactions électrostatiques entre les molécules et la surface.

Les surfaces hydrophobes de basse énergie interagissent avec les molécules par des interactions de courte portée (faible  $\xi$ ) comparées aux surfaces de haute énergie (fortes valeurs de  $\xi$ ). Pour les deux surfaces trifluorométhylées,  $\xi$  est faiblement sensible à la polarité de l'adsorbat. Ceci est dû au fait que l'adsorption de molécules sur de telles surfaces n'est pas favorable.

Finalement, du fait de la complexité des interactions avec la surface méthylée, mais où les molécules peuvent accéder à des sites favorables entre les groupements  $\text{CH}_3$ ,  $\xi$  dépend de  $\Delta H_{vap}$  d'une manière non-triviale. L'insert de la Figure VII.1.15 montre la corrélation directe entre les deux longueurs de corrélation des modèles de FHH et de Derjaguin.

On note que la statistique de cette étude est faible, du fait de la méthode utilisée pour l'obtention des isothermes. De plus nombreux ajustements d'isothermes par les deux modèles utilisés permettraient de consolider les tendances observées.

### VII.1.i. Adsorption dans les micropores

Les calculs étant toujours en cours pour certains des systèmes, certains points ne sont pas équilibrés. Ainsi seule une étude préliminaire des isothermes est présentée en annexe 4, avant de pouvoir compléter ces résultats de simulation et de pouvoir les discuter.



### **VII.1.j.      *Bilan sur la modélisation moléculaire***

Ces travaux de modélisation ont permis d'obtenir de nombreuses informations sur les phénomènes d'adsorption. Sur l'influence de la composition de surface, d'abord, qui était notre hypothèse de travail. On obtient bien des différences quantitatives qui doivent être prises en compte dans l'exploitation des résultats de caractérisations reposant sur l'adsorption de gaz.

Mais les systèmes modélisés permettent également une compréhension approfondie des différentes parties d'une isotherme d'adsorption selon la pression partielle. Ainsi on a pu visualiser les sites où les premières molécules sont adsorbées, ce qui a permis d'expliquer les différences d'affinité en termes d'hétérogénéités locales, ou en termes d'interactions différentes avec les groupements de surface.

La possibilité de calculer la densité du film adsorbé a également permis d'observer l'organisation des molécules confinées (adsorbées) à proximité de la surface. On en tire des conclusions sur la portée des interactions intermoléculaires, plus importantes pour les surfaces polaires, et sur les interactions sonde-sonde, qui sont liées à l'énergie de surface du liquide considéré.

Le modèle proposé pour exprimer l'épaisseur de la couche adsorbée sur une surface plane, basé sur le formalisme de Derjaguin, a également montré une bonne capacité à ajuster les isothermes d'adsorption obtenues. La corrélation des paramètres du modèle avec des grandeurs physiques devrait faire l'objet de plus amples travaux pour vérifier ou affiner ces relations. Enfin, des résultats très préliminaires pour la simulation de petits mésopores semblent confirmer les hypothèses de départ concernant l'influence de la nature chimique de la surface des pores sur l'adsorption de gaz.

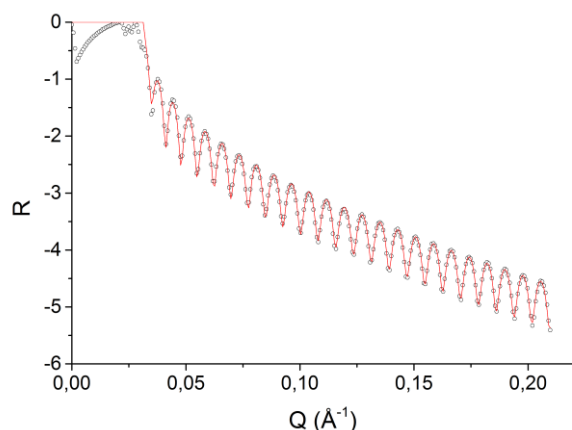
## **VII.2.      *Masse volumique des couches et porosité***

Les techniques de caractérisation sont souvent sensibles simultanément aux propriétés « physiques » comme la masse volumique et la porosité, et aux propriétés « chimiques » de la composition. Nous avons donc utilisé plusieurs techniques pour varier les sondes de la porosité (dans cette partie l'adsorption de gaz et les rayons X). Ceci permettra de comparer les résultats selon les sensibilités plus ou moins grandes de chaque technique à la porosité et à la composition.

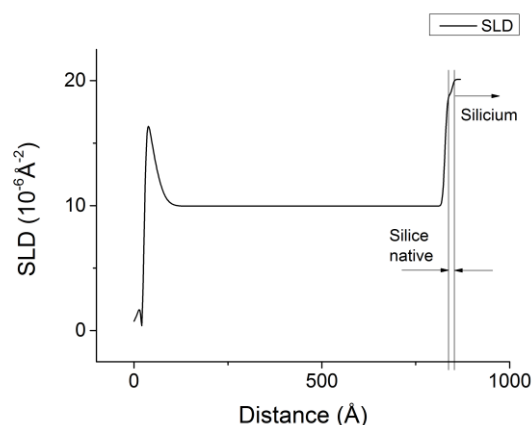
Après avoir décrit les modifications de la composition dans le chapitre précédent, les résultats de mesure de la densité et du volume poreux seront montrés dans ce sous-chapitre.

### **VII.2.a.      *Etude par réflectométrie de rayons X***

La masse volumique des matériaux a d'abord été étudiée par réflectométrie de rayons X, afin de mesurer l'impact des différents traitements. L'ajustement du réflectogramme pour le matériau *bulk* de référence (Figure VII.2.1 et Figure VII.2.2) permet de mesurer la densité de longueur de diffusion (*scattering length density*, ou *SLD*) dans l'épaisseur de la couche.

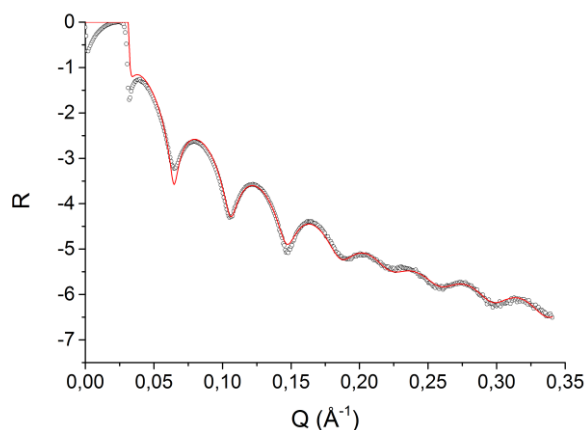


**Figure VII.2.1.** Courbe RRX mesurée pour une couche LDR3 *bulk* (cercles noirs) et ajustement (ligne rouge).

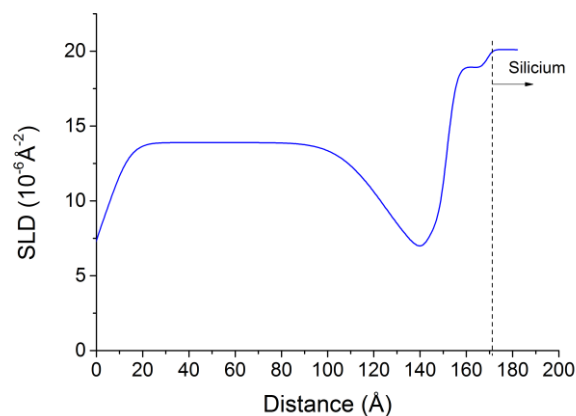


**Figure VII.2.2.** Densité de distance de diffusion (SLD) obtenue par l'ajustement du réflectogramme.

Cette analyse montre que la couche est homogène, avec une surface (10 nm) plus dense. Ceci est attribué au procédé de fabrication de la couche comportant un recuit assisté par UV, qui sert à compléter la réticulation de la matrice et permet de retirer les molécules de porogène. Ce retrait consiste à rompre les liaisons des molécules cycliques de porogène, puis à les désorber sous l'effet de la température. Les résidus se déposent en surface, et forment une couche plus dense, enrichie en carbone. Cette couche de référence ne comporte pas de couche d'initiation, qui sert de transition entre la silice et le matériau low-*k*. Ainsi l'interface avec la silice native du substrat est abrupte. Un échantillon similaire, mais ayant subi une gravure par plasma (*low-k etch + SiCN open*), a également été considéré par RRX (Figure VII.2.3).



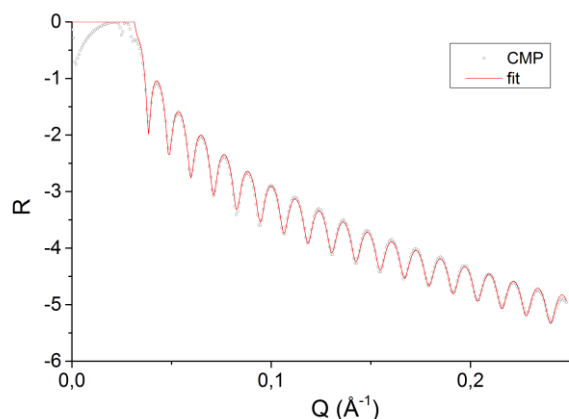
**Figure VII.2.3.** Courbe RRX mesurée pour une couche LDR3 *bulk* gravée (cercles noirs) et ajustement (ligne rouge).



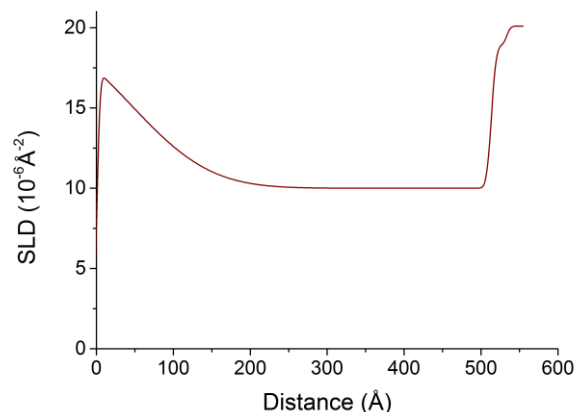
**Figure VII.2.4.** Densité de distance de diffusion (SLD) obtenue par l'ajustement du réflectogramme.

L'épaisseur a été fortement réduite, et la couche restante est totalement modifiée, comme le montre l'augmentation de SLD (Figure VII.2.4) de  $10 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$  pour la référence à  $14 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$  après plasma. La SLD à l'interface est moins élevée que pour la référence, ce qui indique que les radicaux réactifs du plasma ont pu diffuser à cette interface et commencer à graver la silice.

Une mesure est effectuée après un traitement de polissage mécano-chimique (CMP) (Figure VII.2.5) et montre que cette densification est aussi observée dans le cas de ce polissage (Figure VII.2.6).



**Figure VII.2.5.** Spectre RRX mesuré pour une couche LDR3 *bulk* polie par CMP (cercles noirs) et ajustement (ligne rouge).



**Figure VII.2.6.** Densité de distance de diffusion (SLD) obtenue par l'ajustement du réflectogramme.

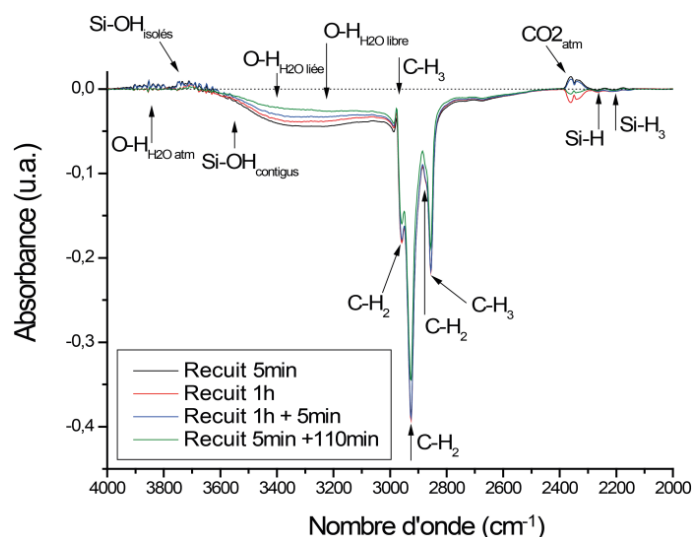
L'interface avec la silice ne présente pas les défauts observés pour les précédents échantillons, mais la densité de la surface est fortement augmentée. Toutefois, d'après les caractérisations physico-chimiques de l'impact des plasmas, effectuées en partie VI.2.a, on sait que le matériau est hydrophile. Les mesures de RRX étant effectuées sous air, il n'est pas possible de conclure sur l'origine de cette augmentation de SLD, qui peut être due à la fois à une densification du matériau, et à l'adsorption d'espèces dans les pores (eau, résidus de gravure). C'est pourquoi la porosité des échantillons a été étudiée par ellipso-porosimétrie (EP), qui permet de travailler sur des échantillons préalablement dégazés.

### **VII.2.b. Etude de la porosité totale et de la distribution en taille des pores par ellipso-porosimétrie**

Afin de caractériser expérimentalement la porosité accessible aux adsorbats utilisés en EP, une étape préliminaire a consisté à fixer un protocole de préparation des échantillons. En effet, comme nous venons de l'évoquer, l'état de surface du matériau et l'exposition des plaques à l'air peut fausser la mesure.

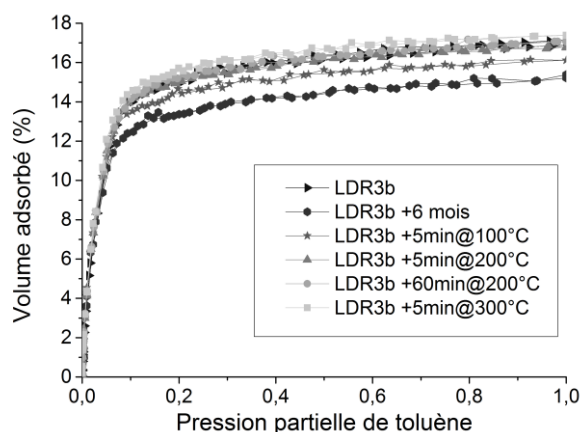
L'efficacité de différents recuits sur le retrait de contamination organique a été analysée pour fixer un protocole de préparation des échantillons. Le FTIR-MIR est utilisé afin d'exacerber la sensibilité de la mesure aux espèces organiques et à l'eau adsorbée. La Figure VII.2.7 présente les spectres mesurés pour différents recuits et temps d'attente, pour le matériau de référence. Les recuits sont effectués à 200 °C sur plaque chauffante donc à l'atmosphère.

Ces spectres sont différentiels, *i.e.* ils représentent la perte d'eau et de contamination organique par rapport à l'état non recuit. Les recuits de 5 et 60 min sont équivalents, l'efficacité semble même supérieure pour le recuit court (peut-être dû à une durée plus courte entre le recuit et la mesure). Les mesures après un temps d'attente montrent que la reprise d'eau est rapide (dès 5 min), mais la reprise d'espèces organiques n'est observée que pour un temps d'attente long (ici 110 min).



**Figure VII.2.7.** Spectres différentiels mesurés par FTIR-MIR pour le matériau de référence, après différents recuits à 200 °C (5 et 60 min), puis différents temps d'attente avant la mesure (5 et 110 min). Le spectre du matériau non recuit a été soustrait à ces mesures.

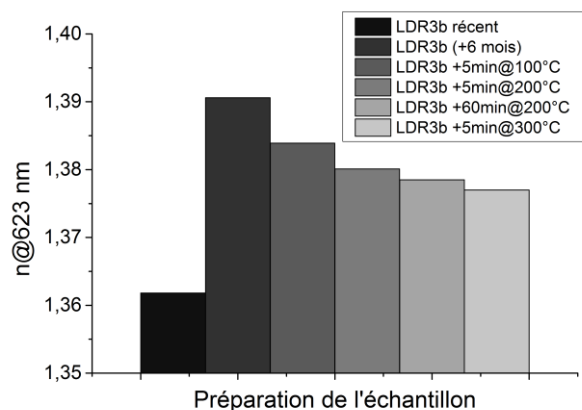
L'impact du vieillissement des échantillons sur la mesure de la porosité accessible a également été mesuré, ainsi que l'effet de recuits thermiques. Les isothermes d'adsorption au toluène (Figure VII.2.8) montrent que la porosité accessible a diminué avec le vieillissement des échantillons à l'air. On mesure 14% de volume adsorbé après un vieillissement à l'air de 6 mois, contre 17% pour une couche récente.



**Figure VII.2.8.** Isothermes d'adsorption du toluène dans le matériau *bulk* de référence, selon le vieillissement et la préparation des échantillons par différents recuits thermiques.

Les recuits à des températures comprises entre 100 °C et 300 °C permettent de désorber l'eau, et la contamination organique avec une efficacité croissante avec la durée et la température de recuit. La porosité accessible du matériau de référence étant retrouvée après les recuits à 200 °C.

L'indice optique sous vide à 633 nm est également mesuré (Figure VII.2.9). L'indice optique diminue, en cohérence avec la réduction de volume accessible, entre 1,39 après vieillissement et 1,38 après recuit. L'indice optique de la couche de référence (1.36) n'est pas retrouvé, ce qui montre que le matériau a évolué avec le temps.

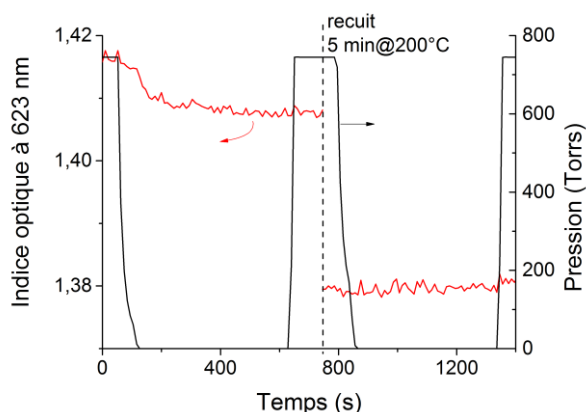


**Figure VII.2.9.** Indice optique des échantillons à 623 nm en fonction de l'âge et de la préparation des échantillons.

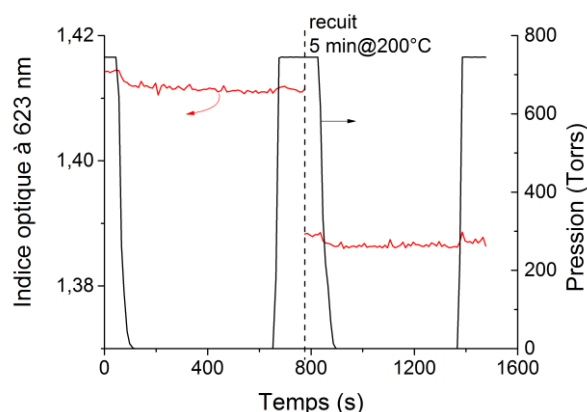
Ce vieillissement est attribué à des réactions d'hydrolyse et de condensation de l'eau de l'atmosphère au sein du réseau silicique, dues l'eau de l'atmosphère. Ces réactions peuvent avoir lieu selon les mécanismes suivants [190] :



L'évolution de l'indice optique au cours du temps pendant la mise sous vide a été mesurée afin de connaître l'effet sur les échantillons avant la mesure EP. Les mesures sont faites sur l'échantillon de référence vieilli 6 mois (Figure VII.2.10) et sur un échantillon modifié par plasma (Figure VII.2.11). Ces mesures montrent que la mise sous vide (de l'ordre de  $10^{-3}$  Torr) fait baisser l'indice optique des échantillons (environ 0,01), en désorbant des espèces faiblement adsorbées. Une seconde diminution plus importante de l'indice optique (environ 0,03) après recuit thermique est due aux espèces plus fortement adsorbées.



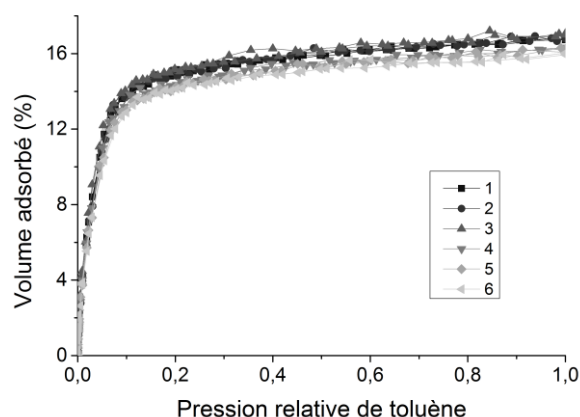
**Figure VII.2.10.** Effet de la mise sous vide sur l'indice optique d'un échantillon *bulk* de référence.



**Figure VII.2.11.** Effet de la mise sous vide sur l'indice optique d'un échantillon *stack* gravé par plasma.

Pour les échantillons frais, le protocole de préparation a finalement été fixé à un recuit de 5 min à 200 °C (sur plaque chauffante), avant d'introduire l'échantillon dans l'enceinte de mesure où il est mis sous vide avant le début de chaque acquisition. La répétabilité des mesures a été testée par deux séries de trois mesures sur l'échantillon *bulk* de référence (Figure VII.2.12), séparées par un jour d'intervalle. Les isothermes montrent une bonne répétabilité pour les mesures effectuées le même

jour, mais environ 1% de différence entre les deux séries de mesure. L'imprécision de la mesure, qui peut être dû à la préparation de l'échantillon et aux variations de température de l'équipement de mesure, est donc évaluée à  $\pm 1\%$  de la porosité mesurée.



**Figure VII.2.12.** Essais de répétabilité des mesures d'isothermes d'adsorption du toluène sur le LDR3 *bulk*.

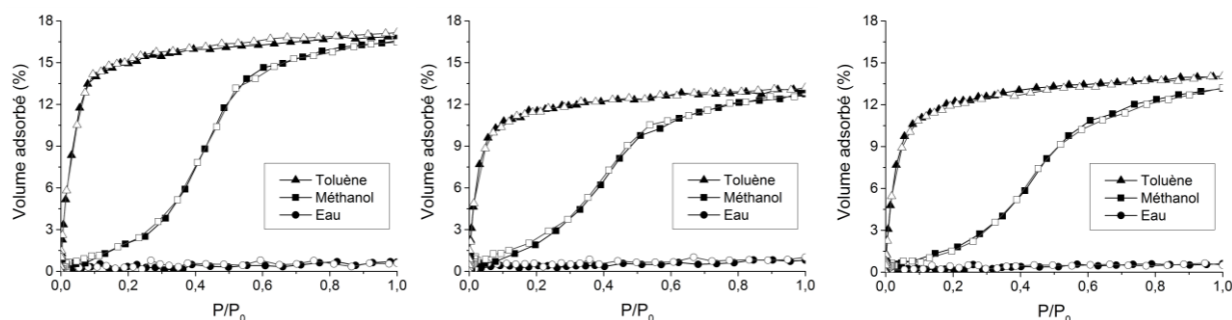
### VII.2.b.1. Matériaux de référence

La technique d'ellipso-porosimétrie a été utilisée pour sonder les modifications de porosité accessible après les procédés de gravure plasma, de nettoyages par voie chimique et de CMP avec plusieurs solvants. L'intérêt d'utiliser différentes sondes de polarité, de tailles et d'énergies de surface différentes a été souligné dans la partie VII.1, où les comportements en adsorption varient en fonction de la nature chimique des groupements de surface. Les adsorbats choisis sont les mêmes que pour la simulation (eau, méthanol et toluène).

Les matériaux de référence ont d'abord été caractérisés afin de connaître leur comportement vis-à-vis des trois molécules. Les isothermes d'adsorption sur les matériaux *bulk*, *capping* et l'empilement (*stack* = *initiation layer* + *bulk* + *capping*) (Figure VII.2.13) montrent des mesures qualitativement semblables. La modélisation du *stack* suppose un seul matériau poreux donnant un résultat moyenné sur tout l'empilement. La quantité d'eau adsorbée est très faible ( $\sim 1\%$ ), alors que la porosité sondée par le toluène et le méthanol sont semblables (17 % pour le *bulk*, 13% pour le *capping* et 14% pour le *stack*). L'adsorption de toluène a lieu à basse pression partielle ( $< 0.1 P/P_0$ ), ce qui correspond à un isotherme de type I d'après la classification de l'IUPAC alors que l'isotherme du méthanol présente une forme de type IV sans boucle d'hystérésis. L'eau présente un comportement de Henry avec une adsorption linéaire en fonction de  $P/P_0$ , ce qui indique un faible taux de couverture de la surface [67].

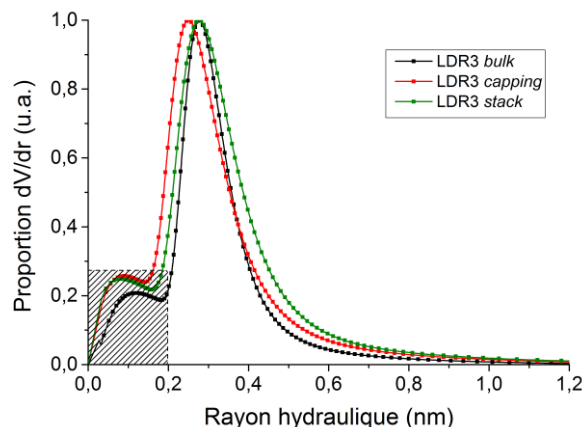
En accord avec les caractérisations d'énergie de surface, le *capping* est plus hydrophile que le *bulk*, et l'empilement présente une porosité accessible qui correspond à la moyenne sur les trois couches (avec une *initiation layer* dense). L'isotherme de type I avec le toluène montre que le matériau est principalement microporeux, *i.e.* selon la classification de l'IUPAC [191] pour des pores d'un diamètre inférieur à 2 nm. Ceci est confirmé par l'absence de boucle d'hystérésis des isothermes d'adsorption du méthanol. Ainsi le modèle de Kelvin, adapté aux mésopores (diamètres compris entre 2 et 50 nm) n'est pas applicable, car on n'observe pas de condensation capillaire. On utilisera donc la méthode

MP, décrite dans le 2<sup>ème</sup> chapitre, pour déterminer la distribution en tailles des pores (ou *pore size distribution*, PSD).



**Figure VII.2.13.** Isothermes d'adsorption et de désorption du toluène, du méthanol et de l'eau sur les matériaux de référence *bulk* (gauche), *capping* (milieu) et l'empilement tri-couche (droite). Les symboles pleins sont pour l'adsorption et les vides pour la désorption.

Le comportement du toluène à basse  $P/P_0$  a d'abord été interprété comme une forte affinité sonde-surface. Les simulations moléculaires montrent que ceci est faux, et on en déduit que l'adsorption à très basse pression partielle est due à un phénomène de confinement. La taille des molécules de toluène approchant celle des pores, les interactions sont multipliées par le nombre de sites en interaction. Ainsi l'affinité est apparemment élevée, mais serait plus faible pour des pores plus larges et de même composition. La méthode MP ne tenant pas compte de ce phénomène, elle ne sera donc pas appliquée aux isothermes du toluène, ni de l'eau qui présente généralement un régime de Henry. Les PSD des matériaux de référence (Figure VII.2.14) ont donc été extraites en utilisant les isothermes d'adsorption du méthanol.



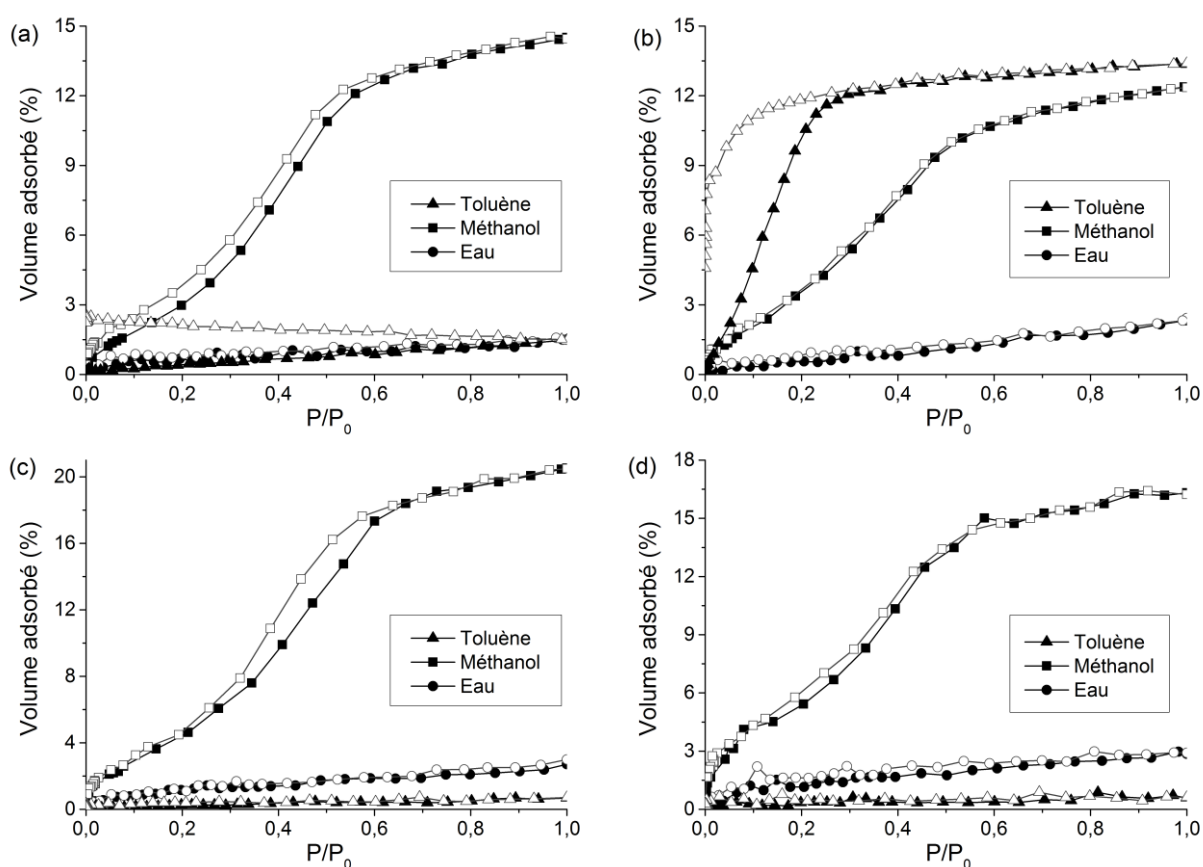
**Figure VII.2.14.** Distributions en taille de pores pour les matériaux LDR3 de référence. La zone grisée correspond à un artefact de la méthode.

Peu de différences sont observées entre les tailles de pores (quelques dixièmes d'Angström). La PSD pour le *capping* est décalée vers les plus petits pores, comparée à celle du *bulk*. Pour le *stack*, on obtient une PSD plus large, incluant celles du *bulk* et du *capping*. La zone rayée correspond aux tailles de pores extraites aux basses pressions partielles. Or à ces valeurs de  $P/P_0$ , l'adsorption ne dépend pas du rayon de courbure mais seulement de la quantité de sites favorables (comme observé en simulation sur les surfaces planes). Ainsi les résultats ne sont pas jugés significatifs pour  $r_h < 0,2$  nm. Cependant, la hauteur de ce « pic » renseigne sur l'inflexion de la courbe aux basses pressions partielles, montrant une hydrophilie plus faible pour le *bulk* que pour le *capping* et le *stack*.

La dimension extraite par cette méthode est un rayon hydraulique, qui peut être converti en rayon de pore par un facteur qui dépend de la forme supposée des pores (voir partie II.1.a.1). Ici on suppose que les pores n'ont pas une forme bien définie, et on utilisera les résultats correspondant à des pores sphériques et cylindriques. Pour un  $R_h$  moyen (mode de la PSD) de 0,3 nm, on obtient respectivement des diamètres de pores cylindriques et sphériques de 1,2 nm et 1,8 nm.

### VII.2.b.2. Traitements par plasma

Dans le cas d'échantillons traités par les différents plasmas de gravure (Figure VII.2.15), on observe différents phénomènes sur les isothermes d'adsorption et de désorption, selon la nature du traitement. Le *POR* (ou *process of records*) est le traitement standard que subit le fond des tranchées gravées, soit les trois étapes de gravure de l'empilement (matériau low- $k$ , barrière SiCN et post-traitement  $CH_4$ ) : *low-k etch* + *SiCN open* +  $CH_4$ .



**Figure VII.2.15.** Isothermes d'adsorption d'eau, de méthanol et de toluène pour des échantillons LDR3 *bulk* traités par plasma (a) *low-k etch*, (b) *SiCN open*, (c)  $CH_4$  et (d) *POR* : *low-k etch* + *SiCN open* +  $CH_4$ .

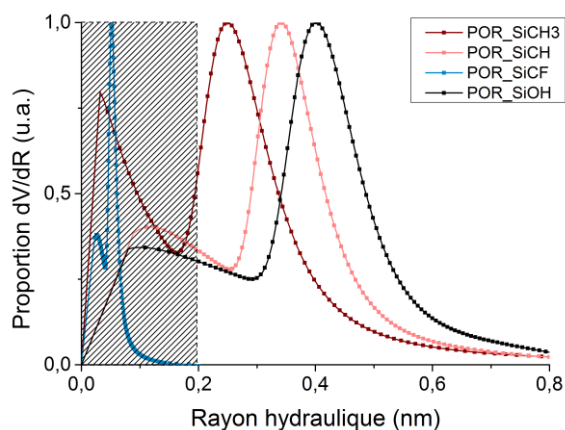
On remarque d'abord que la porosité accessible varie selon le traitement et les molécules sondes utilisées, entre 20 % et 13 %. Le cumul des trois traitements plasma modifie peu le volume accessible (16%) par rapport à la référence (17 %). L'adsorption d'eau est plus élevée après plasma que pour le matériau de référence, comprise entre 2 et 4 % du volume de la couche. Un simple calcul montre que si on a une couche totalement hydrophile sur une couche inférieure non modifiée, l'épaisseur modifiée est comprise entre 15 et 20 nm selon les traitements. L'augmentation de l'hydrophilie est accompagnée d'une affinité plus forte pour le méthanol, comme le montrent les inflexions observées dans les isothermes d'adsorption à basse pression partielle.



Dans le cas du toluène, les molécules pénètrent difficilement dans la couche. Or l'affinité, comme avec le méthanol, devrait également être élevée comme on l'a vu avec les simulations. Pour le plasma « low-*k* etch », on a un effet cinétique, puisque l'adsorption continue pendant que la quantité d'adsorbat diminue (désorption). Cet effet est moins important après le plasma *SiCN open* (Figure VII.2.15.b), et l'apparition de la légère boucle d'hystérésis est attribuée à un effet cinétique. Finalement après un traitement  $CH_4$ , le toluène ne pénètre plus dans la couche, avec une adsorption réversible en régime de Henry. Ceci est représentatif d'une faible affinité sonde-surface, et signifie que les molécules n'ont accès qu'à la surface de la couche, où se trouve un dépôt carboné apporté par le traitement.

Afin de comprendre cet effet barrière au toluène, les tailles de pores sont extraites des isothermes au méthanol pour le traitement *POR* (*Low-k etch* + *SiCN open* +  $CH_4$ ) (Figure VII.2.16). Les différentes *t*-curves simulées sont utilisées, afin de montrer l'influence de la nature de la surface des pores sur leur mesure par EP.

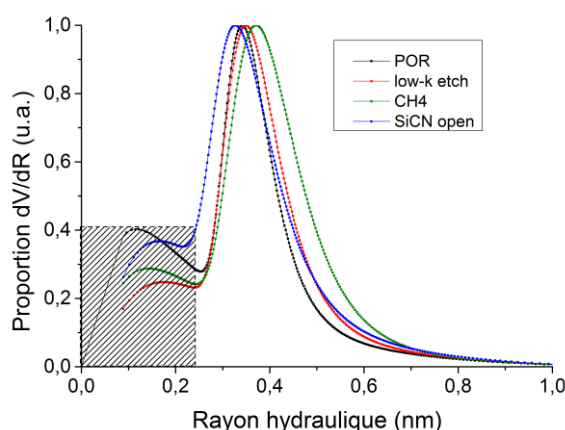
Pour une surface de référence trifluorométhylée, les tailles de pores ne sont pas physiquement acceptables (tailles inférieures à celle de la molécule de méthanol). L'utilisation de la *t*-curve de la surface méthylée  $SiCH_3$ , des tailles de pores similaires au matériau de référence ( $R_h \sim 0,25$  nm) sont obtenues. L'hydrophilie des matériaux traités par plasma et la présence de silanol montre que nous devons utiliser un modèle de type  $SiCH_3$  ( $\eta = 70$  %, i.e. 30 % de groupements  $Si-OH$ ), qui donne un  $R_h$  moyen de 0,35 nm, soit respectivement des diamètres de pores cylindriques et sphériques de 1,4 nm et 2,1 nm.



**Figure VII.2.16.** Distributions en taille de pores pour le LDR3b gravé (*POR*). La zone grisée correspond à un artefact de la méthode.

Le modèle de la silice hydroxylée pourrait être utilisé pour la surface très appauvrie en carbone, et donne un  $R_h$  moyen de 0,4 nm, soit  $d = 1,6$  nm (cylindre) et  $d = 2,4$  nm (sphère). Dans les deux cas, la taille des pores augmente donc sous l'effet du traitement plasma. Ceci qui indique que la taille des pores n'est pas le facteur qui ralentit l'adsorption de toluène lors des mesures d'EP.

La comparaison des effets des différents plasmas sur la PSD (Figure VII.2.17) est faite en utilisant la *t*-curve de la surface  $SiCH_3$  ( $\eta = 70$  %), afin de prendre en compte l'apparition de groupements silanols dans le matériau. En effet, le matériau de référence possède des pores dont la surface est recouverte de groupements méthyle, puis ceux-ci sont remplacés par des groupements hydroxyle par le plasma.



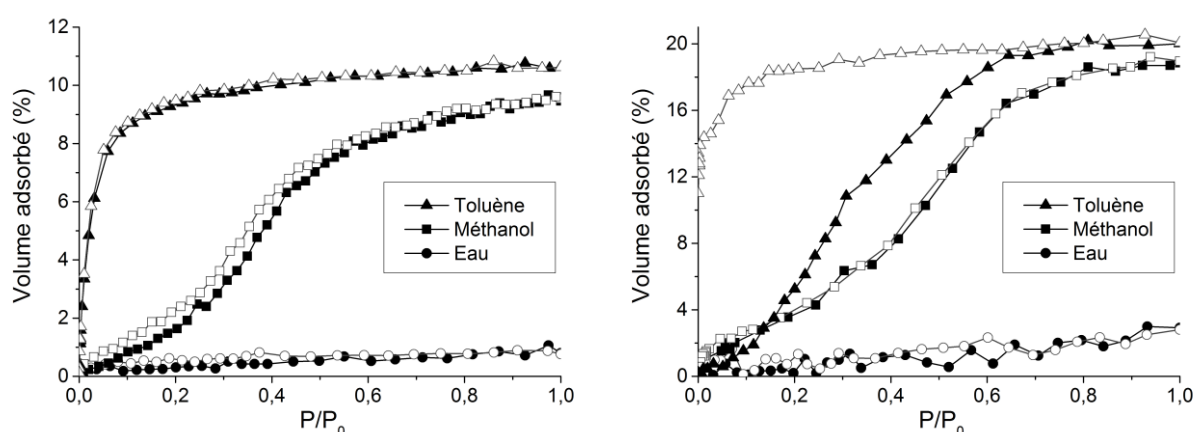
**Figure VII.2.17.** Distributions en taille de pores pour le LDR3 *bulk* gravé par les différents plasmas, selon la méthode MP. La zone grisée correspond à un artefact de la méthode.

On observe peu de différences entre les PSD, avec un  $R_h$  moyen autour de 0,4 nm. La zone grisée montre que la courbure de l'isotherme à basse pression partielle est bien plus prononcée après la succession des trois plasmas (*POR*). Cet échantillon est donc plus hydrophile que les autres, et les tailles de pores sont sans doute sous-estimées.

Dans tous les cas, on observe une augmentation de la taille des pores après plasma, si l'on tient compte de la nature hydrophile des couches. Les boucles d'hystérésis observées après gravure par plasma ne sont donc finalement pas dues à un rétrécissement de la taille des pores. L'hypothèse du blocage des molécules par les résidus de gravure en extrême surface reste l'explication la plus probable.

### VII.2.b.3. Polissage mécano-chimique

Le traitement des isothermes pour les matériaux traités par CMP (Figure VII.2.18) montrent une tendance similaire, si on prend en compte l'augmentation d'énergie de surface mesurée par angle de contact.

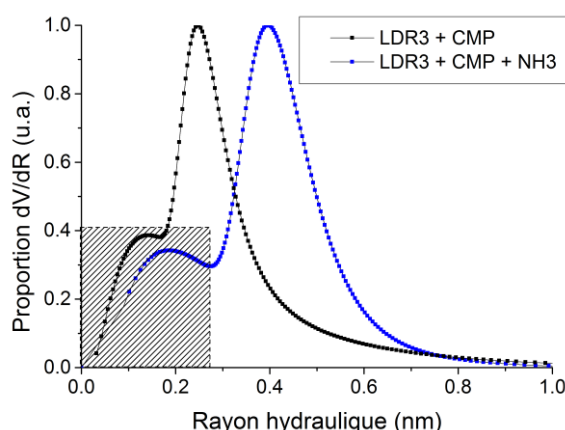


**Figure VII.2.18.** Isothermes d'adsorption et de désorption de l'eau, du méthanol et du toluène pour des échantillons polis par CMP (gauche) et après CMP + plasma réducteur  $NH_3$  (droite).

Après CMP, les isothermes sont semblables à ceux obtenus pour le matériau de référence. Mais après le plasma  $NH_3$ , l'affinité augmente avec le méthanol (inflexion à basse  $P/P_0$ ), et une boucle artificielle d'hystérésis apparaît sur l'isotherme du toluène [192]. Ce phénomène est attribué à un

bouchage partiel des pores par les résidus de gravure en extrême surface ( $\sim 2$  nm). La porosité accessible augmente, ce qui est interprété comme, d'une part, un agrandissement des pores sous la surface, correspondant à la déplétion en carbone groupements méthyle remplacés par des groupements hydroxyle plus petits en surface des pores, et d'autre part, un mouillage plus important de la surface des pores.

Les PSD ont donc été calculée (Figure VII.2.19) avec deux  $t$ -curves de référence, de type  $\text{SiCH}_3$  ( $\eta = 100\%$  pour l'échantillon poli par CMP, et  $\eta = 70\%$  pour l'échantillon poli et traité par plasma). En effet après CMP le matériau n'est pas hydrophile (pas d'inflexion marqué à basse  $P/P_0$  ni d'adsorption d'eau), contrairement à après le plasma  $\text{NH}_3$ .

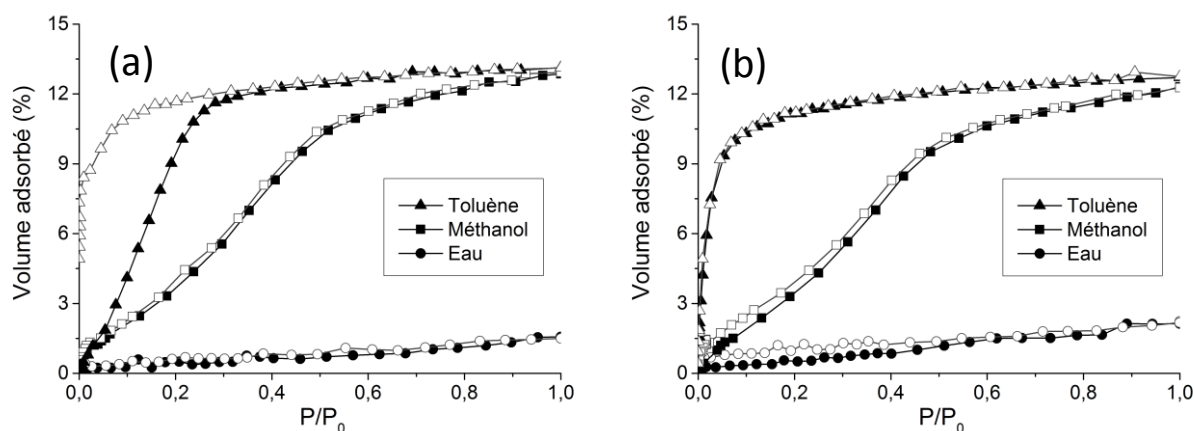


**Figure VII.2.19.** Distributions en taille de pores pour le LDR3 *bulk* poli par CMP et après CMP + plasma  $\text{NH}_3$ .

Les rayons de pores, obtenus avec la courbe de référence d'un matériau hydrophile ( $\text{SiCH}_3$ ,  $\eta = 70\%$ ), sont alors  $d_{\text{cylindre}} = 1$  nm ;  $d_{\text{sphère}} = 1,5$  nm après CMP ( $R_h = 0,25$  nm), et  $d_{\text{cylindre}} = 1,6$  nm ;  $d_{\text{sphère}} = 2,4$  nm après CMP +  $\text{NH}_3$  ( $R_h = 0,4$  nm). Cette augmentation conforte l'hypothèse d'une augmentation de la taille des pores pour expliquer l'augmentation de volume poreux accessible.

#### VII.2.b.4. Nettoyages par voie chimique

L'effet des chimies de nettoyage (HF dilué ou acide glycolique dilué) sur les isothermes d'adsorption est faible (Figure VII.2.20), comparé à l'effet d'une gravure par plasma (Figure VII.2.15).

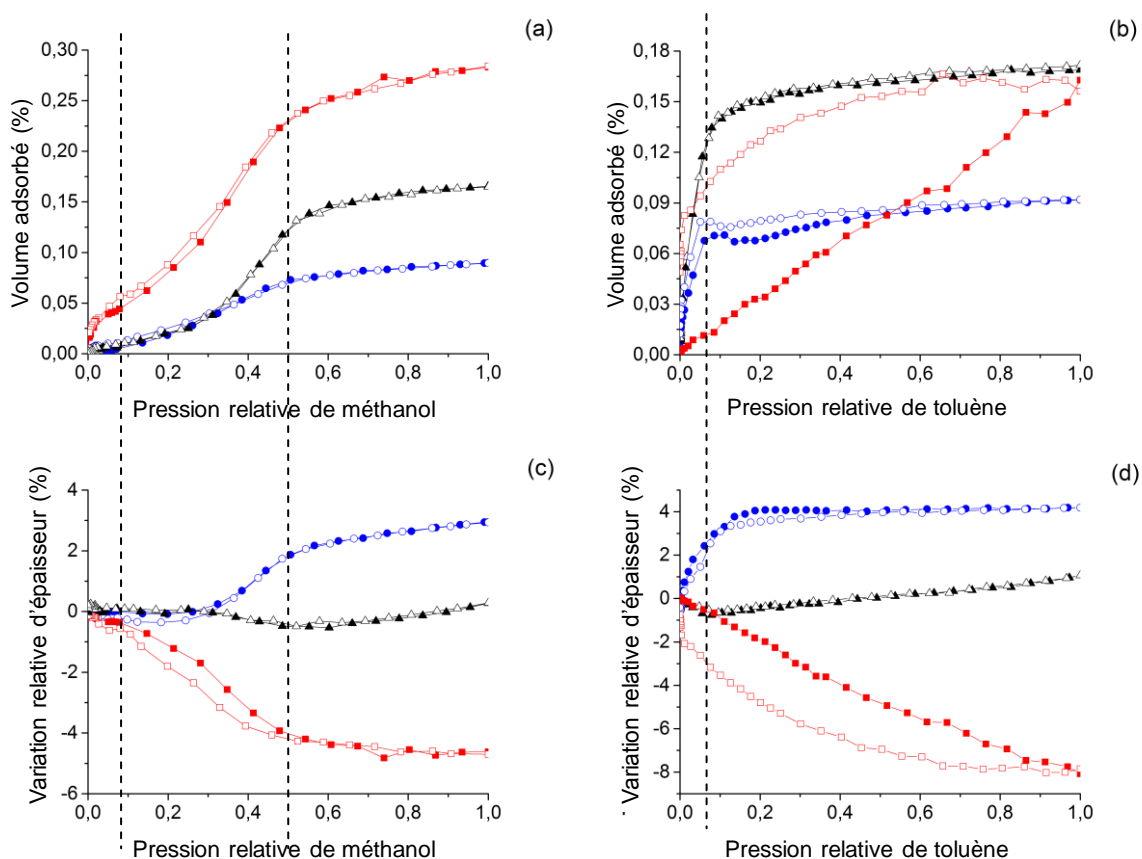


**Figure VII.2.20.** Isothermes d'adsorption et de désorption de l'eau, du méthanol et du toluène pour des échantillons LDR3 *stack* gravés par plasma *SiCN open* de nettoyés par (a) acide glycolique dilué, et (b) HF dilué.

Par rapport à un échantillon gravé par plasma, on n'observe pas de différence après nettoyage par acide glycolique dilué. Le volume d'eau adsorbé est toujours de 3% du volume total, et l'affinité avec le méthanol est élevée. La boucle d'hystérésis artificielle (due à un temps d'équilibre trop court) apparue après gravure par plasma est toujours observable entre l'adsorption et la désorption du toluène. Après le nettoyage HF, le méthanol et l'eau présentent un comportement identique (forte affinité au méthanol et adsorption de 3% d'eau). Le retard à l'adsorption du toluène disparaît, or l'affinité avec l'eau et le méthanol sont inchangées. La cinétique plus lente est donc attribuée à une dissolution efficace des résidus de gravure par ce traitement de nettoyage. La porosité accessible n'est modifiée par aucun des nettoyages. Les distributions en tailles de pore extraites des isothermes ne sont pas montrées ici, mais seront discutées dans la partie suivante.

### VII.2.c. Etude des variations d'épaisseur pendant les mesures d'ellipso-porosimétrie

La variation d'épaisseur des échantillons est mesurée pendant les mesures d'isothermes d'adsorption-désorption du méthanol et du toluène (Figure VII.2.21). Les trois échantillons caractérisés sont une couche de référence LDR3 *bulk* (200 nm), une référence épaisse LDR3 *bulk* (1000 nm), et un échantillon totalement modifié par plasma (600 nm). La surface de leurs pores est respectivement très hydrophobe (résidus de porogène), hydrophobe, et très hydrophile.



**Figure VII.2.21.** Isothermes d'adsorption et de désorption (a) du méthanol et (b) du toluène, et variations relatives d'épaisseur durant l'adsorption et de désorption (c) de méthanol et (d) de toluène. Le code couleur correspond à trois échantillons (noir) LDR3 *bulk*, (bleu) échantillon épais, 1 µm, non modifié, et (rouge) échantillon totalement modifié par plasma de gravure. Symboles pleins = adsorption, symboles vides = désorption.

Les variations d'épaisseur permettent de délimiter plusieurs domaines dans les isothermes d'adsorption, trois pour le méthanol et deux pour le toluène. Dans les deux cas, le premier domaine se situe aux très basses pressions partielles ( $P/P_0 < 0,1$ ). Ce domaine correspond donc aux premières molécules fortement adsorbées. Le second domaine correspond à l'adsorption des molécules sur les premières molécules adsorbées ou dans les pores ( $0 < P/P_0 < 0,5$  pour le méthanol et  $P/P_0 > 0,05$  pour le toluène). Pour le méthanol, une rupture de pente apparaît pour  $P/P_0 > 0,5$ . Ces différentes gammes de pressions partielles correspondent au remplissage de différentes populations de pores.

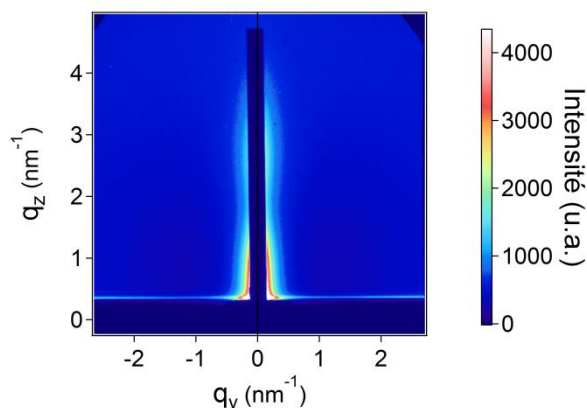
On observe des contractions (*shrinkage*), et des dilatations (*swelling*) de la couche dans ces différents domaines. Ces variations sont interprétées comme l'effet de la pression de disjonction (ou de pression de solvation), qui rapproche ou éloigne les parois des pores du fait des interactions attractives et répulsives entre les molécules sondes et le matériau. Cette pression est liée à la taille des pores et au module d'Young du film : l'amplitude des déformations dépend du module d'Young du matériau, et le signe de la pression de disjonction dépend de la taille des pores par rapport à celle des molécules adsorbées. Ici on a distingué trois tailles de pores, en tenant compte de la composition des matériaux, qui correspondent donc à trois comportements de dilatation différents.

Ces isothermes illustrent également la différence de volume accessible en fonction de la taille des pores. Le matériau hydrophile, avec les pores les plus larges, présente 28% de porosité sondée par le méthanol, contre 15% pour la référence (pores moyens), et 10 % pour le matériau hydrophobe (petits pores). Ces résultats sont en très bon accord avec ceux de [193] obtenus par simulation et expérience d'adsorption d'argon dans des matériaux microporeux. Les auteurs attribuent la contraction de la couche aux pores moyens, remplis les premiers, puis la dilatation est attribuée aux pores plus petits qui grossissent à plus haute pression partielle.

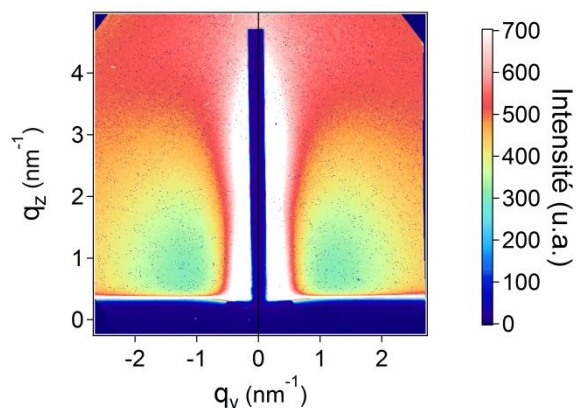
#### **VII.2.d.      *Analyses complémentaires par GISAXS***

Les mesures de tailles de pores par EP donnent finalement des résultats dépendant de la composition chimique de la surface des pores. Afin de confronter ces résultats, reposant sur les *t*-curves simulées (et donc les interactions sonde-matériau) à une technique ne reposant pas sur l'utilisation de molécules-sonde, des mesures de diffusion de rayons X en incidence rasante (GISAXS) ont été effectuées sur un échantillon de référence LDR3 *bulk* (Figure VII.2.22) et (Figure VII.2.23).

Le premier spectre ne présente pas les figures d'interférences attendues, i.e. la diffusion est due principalement à la rugosité de la couche et du substrat. Toutefois, en diminuant l'échelle de l'intensité pour exacerber les contributions aux grands *q*, on observe une baisse de l'intensité diffusée aux *q* intermédiaires. Ceci est typique d'une diffusion par des objets (ici les pores) de taille approchant le nanomètre [194]. Il faudrait adapter le montage pour rapprocher l'échantillon du détecteur (ici 61 cm) afin d'augmenter encore la gamme de *q* et avoir la figure annulaire de diffusion attendue pour ces tailles de pores.



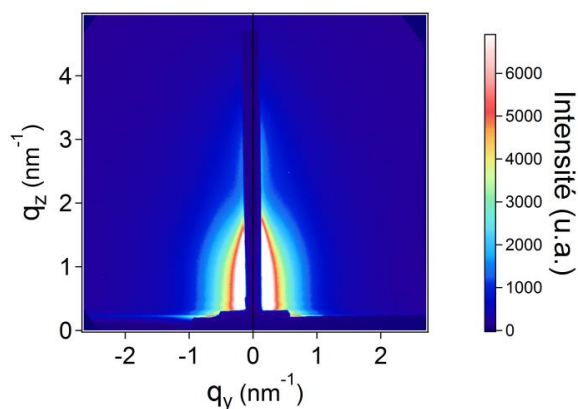
**Figure VII.2.22.** Intensité diffusée mesurée en GISAXS pour l'échantillon LDR3 *bulk* de référence, avec une échelle de couleurs « standard ».



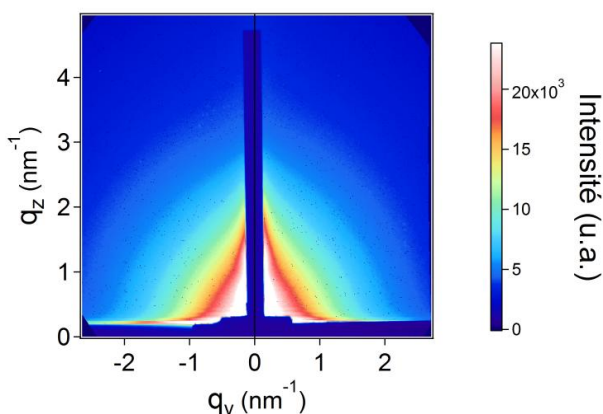
**Figure VII.2.23.** Intensité diffusée mesurée en GISAXS pour l'échantillon LDR3 *bulk* de référence, avec échelle de couleurs basse.

La technique GISAXS, dans le cas de matériaux poreux, est sensible aux différences de densité, et à la forme des pores. Le traitement classique de ces données de diffusion pour la mesure de (méso) pores est l'ajustement de la courbe dans les domaines dits de Guinier (*i.e.* faibles  $q$ ) et de Porod (grands  $q$ ). Pour nos matériaux microporeux amorphes, la forme des pores est mal définie et il n'y a pas de diffusion annulaire qui permettrait d'ajuster la décroissance de la courbe. Une étude similaire [151] montre qu'il aurait fallu étendre la mesure jusqu'à  $q > 6 \text{ nm}^{-1}$ . La taille des pores est donc évaluée à 1 nm de diamètre environ, ce qui est cohérent avec la mesure EP qui donnait 1,2 nm de diamètre pour des pores cylindriques.

Les spectres mesurés après des traitements de gravure par plasma (Figure VII.2.24) et de polissage mécano-chimique (Figure VII.2.25) montrent une modification sensible de la diffusion. Un anneau de diffusion apparaît, qui est dû à une augmentation de la taille des pores. L'analyse de Guinier aux faibles  $q$  est alors possible (voir partie II.1.c), et la précision a été maximisée en effectuant des regroupements radiaux.



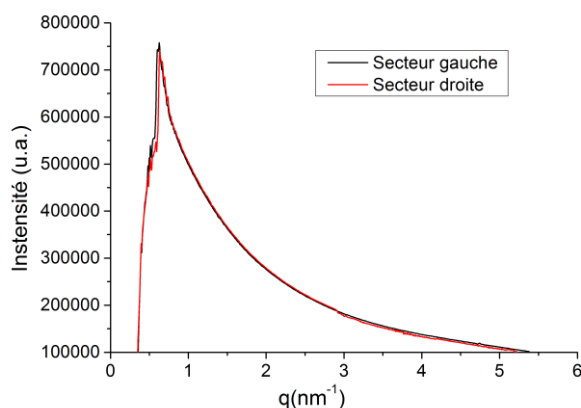
**Figure VII.2.24.** Intensité diffusée mesurée en GISAXS pour l'échantillon LDR3 *bulk* gravé par plasma ( $e = 20 \text{ nm}$ ).



**Figure VII.2.25.** Intensité diffusée mesurée en GISAXS pour l'échantillon LDR3 *bulk* poli par CMP ( $e = 50 \text{ nm}$ ).

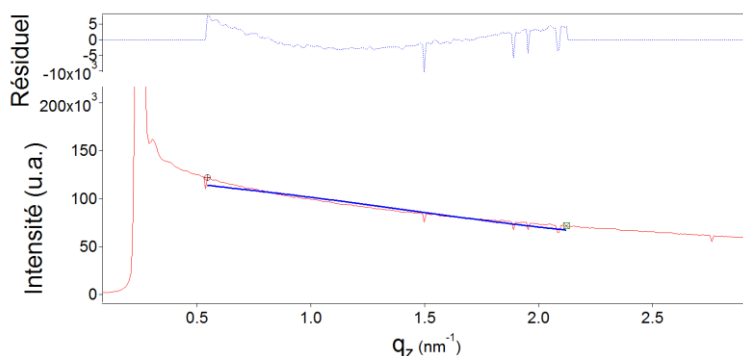
En effet, le *beamstop* n'étant pas centré, les intensités à droite et à gauche de celui-ci sont légèrement différentes. Il s'agit d'additionner les intensités sur les rayons d'un angle donné et de comparer les secteurs droit et gauche pour moyenner ce centrage. Différentes intégrations du

spectre ont été comparés (secteurs de 30°, 40° et 45°), et montrent que la meilleure symétrie est obtenue pour un angle de 45° (Figure VII.2.26). On peut alors effectuer l'ajustement de l'intensité diffusée comme pour une coupe selon  $q_x$  ou  $q_y$ , mais avec une meilleure précision en considérant que la diffusion est isotrope.



**Figure VII.2.26.** Comparaison des intensités intégrées radialement sur 45° à droite et à gauche du *beamstop*.

L'ajustement des courbes par le modèle de Guinier (Figure VII.2.27) est effectué pour une gamme de  $q$  compris entre 1 nm<sup>-1</sup> et 2 nm<sup>-1</sup>. L'ajustement de la courbe par ce modèle permet d'obtenir le rayon giratoire  $r_G$ , lié au rayon de pore  $r_p$  par  $r_G^2 = 3/5 r_p^2$  pour une forme sphérique. Par cette méthode, des tailles de pores obtenues sont de 2,8 nm pour l'échantillon gravé, et 1,9 nm pour l'échantillon poli par CMP. L'augmentation de taille des pores est donc confirmée par les mesures GISAXS.



**Figure VII.2.27.** Ajustement de la courbe SAXS par le modèle de Guinier.

La mesure pour l'échantillon gravé est à prendre avec précaution, car on observe une contribution non négligeable de la réflexion du faisceau sur le substrat, et l'intensité diffusée peut être faussée par ce phénomène. La cohérence est encore bonne avec les mesures EP, qui donnaient des diamètres de 1,4 à 1,6 nm pour des pores cylindriques, et de 2 à 2,4 nm pour des pores sphériques.

Pour cette étude, l'échantillon gravé a une épaisseur faible (20 nm), ce qui implique que la couche est totalement modifiée, alors que la mesure EP est effectuée sur des échantillons plus épais (100 nm). Ainsi la comparaison n'est pas évidente en ce qui concerne la taille des pores, qui se rapprochent plus de l'espace libre que de cavités bien définies.

### **VII.2.e. Bilan sur l'analyse de porosité des couches**

Finalement, la sensibilité des techniques EP et GISAXS est différente. Le GISAXS est plus sensible aux objets les plus larges, qui diffusent le plus, alors que l'EP donne une valeur qui est moyennée sur l'ensemble de la couche. Ainsi les comparaisons ne sont pas directes, mais on obtient des résultats cohérents entre les deux méthodes, avec une augmentation de la taille des pores après plasma et CMP. La zone de surface densifiée observée en RRX est donc due au remplissage de ces pores par des résidus de gravure et/ou de l'eau adsorbée. On note que l'augmentation du diamètre des pores est de l'ordre de 0,5 nm, ce qui correspond à la substitution de groupements  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$  par des  $\text{Si}-\text{OH}$  [195].

Afin de comprendre les cinétiques de diffusion de chimies aqueuses et de solvants dans le matériau, il est intéressant de mesurer la distribution en profondeur des molécules de gaz adsorbées. Un essai de mesure de réflectométrie de neutrons a été effectué, afin de connaître cette distribution en profondeur. En effet, la réflectométrie de neutrons présente un très fort contraste entre l'hydrogène du matériau et le deutérium. Des travaux antérieurs ont montré qu'en utilisant des solvants deutériés, on peut remonter à un profil en profondeur des molécules adsorbées [94]. Ici, la préparation des échantillons a été problématique, et les mesures n'ont pas permis d'extraire ces résultats. En effet, pour un substrat silicium (poli double face) il faut dépolir la face arrière, afin de limiter l'influence du faisceau réfléchi. Nous avons choisi un dépolissage mécanique, mais les contraintes apportées par ce moyen au silicium ont provoqué une courbure des échantillons. Le porte-échantillon n'a pas permis d'avoir une planéité suffisante, et la résolution des mesures a diminué en conséquence. Pour de futures mesures, il est recommandé de pratiquer une attaque chimique ( $\text{HF}$  ou Tétraméthylammoniumhydroxyde ( $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) (TMAH, ou TMAOH) sur la face arrière des échantillons.

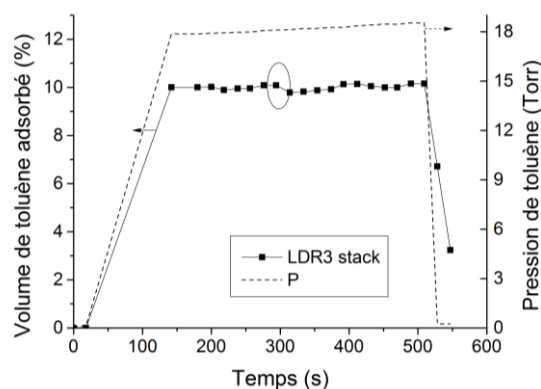
Ce sont des techniques basées sur l'annihilation de positrons qui nous ont permis d'observer les variations de porosité du matériau dans l'épaisseur de la couche, et de mieux comprendre les cinétiques mesurées par EP, comme nous allons le voir dans la partie suivante.

## **VII.3. Connectivité des pores et effets de surface**

### **VII.3.a. Etude cinétique par EP**

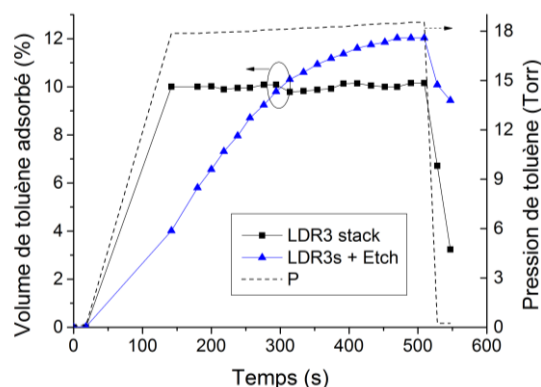
Les mesures d'ellipso-porosimétrie montrent que la plupart des isothermes sont réversibles, mais certains présentent des boucles artificielles d'hystérésis, dans le cas où le temps d'équilibrage est insuffisant. Le temps d'attente entre deux points de mesure est de 30 s, entre chaque pas de pression. L'ellipso-porosimétrie peut être utilisée en mode « cinétique », afin de mesurer la vitesse de diffusion des espèces dans le matériau, en appliquant une brusque augmentation de la pression partielle de gaz et en mesurant l'évolution des spectres avec le temps. Pour cette étude, on utilise le toluène, qui est la plus grosse molécule considérée et présente donc une cinétique d'adsorption intrinsèquement plus lente. Dans le cas du matériau non modifié (Figure VII.3.1), le temps d'équilibre est court, ici inférieur au temps d'équilibrage en pression du premier point de mesure, 2 minutes.





**Figure VII.3.1.** Mesure de la vitesse d'adsorption du toluène sur le matériau de référence LDR3 *stack* par EP cinétique.

Comme évoqué dans la partie précédente, les dimensions de l'espace libre (pores) dans le matériau (1 nm) sont comparables à celles de la molécule de toluène (0,7 nm), et le nombre d'interactions entre les parois des pores et le toluène est augmenté par ce confinement. La cinétique d'adsorption est donc rapide, et sera la référence pour quantifier les retards observés après les différents traitements. Pour un échantillon gravé par plasma *SiCN open*, en particulier, on observe un retard (Figure VII.3.2) cohérent avec la boucle d'hystérésis observée en EP.

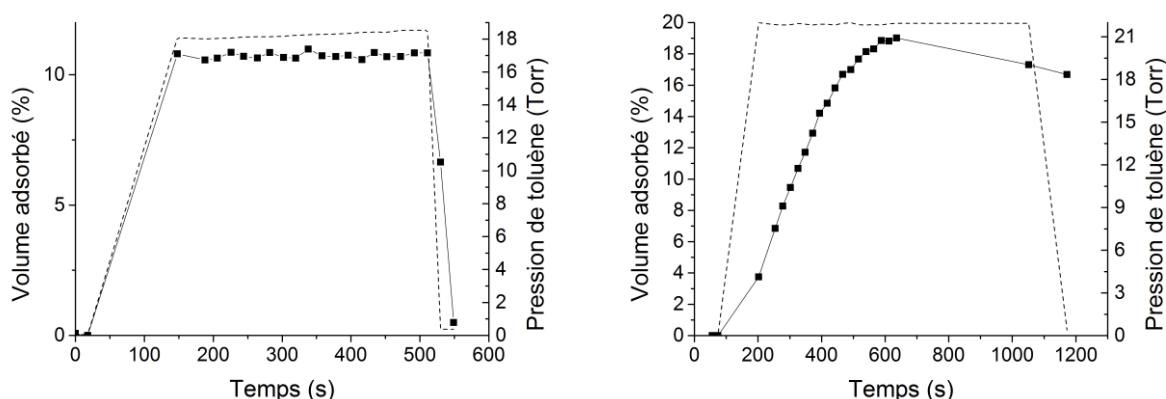


**Figure VII.3.2.** Mesure de la vitesse d'adsorption du toluène sur le matériau LDR3 *stack* de référence (noir), et gravé par plasma *SiCN open* (bleu).

Le temps d'attente avant l'équilibre est de 7,5 min, ce qui montre que le temps d'équilibrage des points devrait être augmenté pour obtenir des isothermes à l'état d'équilibre en EP « standard ». Ce temps de retard est probablement dû à une modification d'accessibilité des molécules aux pores (présence de résidus polymériques de gravure), ou à un transport plus lent dans les pores (plus forte affinité en surface que dans le reste de la couche), d'après les conclusions de la partie VI.

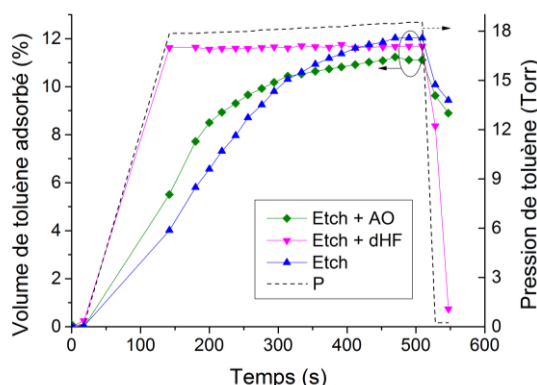
Les cinétiques d'adsorption montrent que le traitement de CMP n'a pas d'impact, sauf s'il est suivi du plasma de désoxydation  $NH_3$  (Figure VII.3.3). Dans ce dernier cas, on observe un ralentissement semblable à celui observé après certains plasmas de gravure (voir ci-dessus et chapitre précédent). Or ce plasma provoque la déméthylation du matériau et l'apparition de silanols, mais ne forme pas de résidus de gravure. L'hypothèse d'une forte affinité avec les groupements de surface qui ralentit la diffusion est un mécanisme permettant d'expliquer le retard à l'adsorption. Toutefois, ce traitement provoque également la formation de groupements pontants Si-N –N-Si, Si-N –N-C et C-N-

N-C [196]. Ainsi cet échantillon ne permet pas de conclure sur l'origine physique (blocage de pores) ou chimique (modification d'affinité) des variations de cinétique d'adsorption.



**Figure VII.3.3.** Mesure de la vitesse d'adsorption puis de désorption du toluène sur le matériau LDR3 *stack* poli par CMP (gauche), et poli + plasma  $NH_3$  (droite).

Dans le cas des traitements de nettoyage (Figure VII.3.4), l'effet du HF dilué est flagrant, puisque la cinétique est identique à celle observée pour le matériau de référence. Le nettoyage par AG dilué modifie légèrement la stabilisation de l'indice optique, avec une cinétique plus rapide.



**Figure VII.3.4.** Mesure de la vitesse d'adsorption du toluène sur le matériau LDR3 *stack* gravé par plasma *SiCN open* (bleu), puis nettoyé par HF dilué (magenta), ou un acide oragnique dilué (vert).

Une explication de ces retards à l'adsorption est la modification d'affinité déjà évoquée. La présence de sites d'adsorption forts (Si-OH, charges résiduelles [170]) en surface pourrait ralentir la pénétration des molécules dans la couche. En effet, les molécules fortement adsorbées en surface devraient se déplacer vers des sites moins favorables dans la couche, ce qui ralentirait la diffusion dans l'épaisseur de la couche.

Dans le cas du HF, cet acide est connu pour réagir avec la silice selon de nombreux mécanismes, en fonction des groupements de surface. On sait que le réseau silicique est attaqué par la solution de HF avec une bonne sélectivité par rapport au matériau low- $k$  [51]. Cette attaque est une réaction de substitution nucléophile et est décrite par l'équation [36] :  $Si-O-Si + H^+, F^- \leftrightarrow Si-F + Si-OH$ .

L'eau présente dans la solution peut à son tour agir sur la réticulation du réseau silicique, en réagissant avec ces liaisons Si-F [197] :  $Si-F + \dots H_2O \dots + F-Si \leftrightarrow Si-O-Si + 2HF$  dans laquelle les « ... »

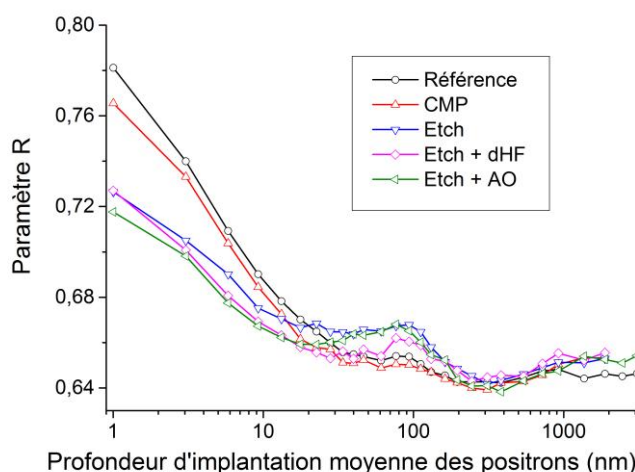
représentent la distance entre la molécule d'eau et le groupement HF. D'après des calculs *ab initio*, cette réaction est favorable jusqu'à une distance de 0,4 nm. Ainsi la structure du réseau poreux est surtout les proportions des différents groupements de surface peuvent être modifiés par ce nettoyage. En particulier, les sites Si-OH accessibles peuvent être « passivés » par le HF [51], par un mécanisme de réaction d'élimination d'OH<sup>-</sup> assistée par HF<sub>2</sub><sup>-</sup> : Si-OH + HF<sub>2</sub><sup>-</sup> ↔ Si-F + HF + OH<sup>-</sup>.

Finalement, deux effets sont possibles : une dissolution chimique des résidus de gravure par le HF, qui libèrerait le passage des molécules de toluène, ou une passivation de surface qui diminuerait le nombre de sites forts d'adsorption, qui ne « retiendraient » plus les molécules. Le fait que l'affinité avec le méthanol est inchangée après nettoyage HF nous incline toutefois vers la première explication.

### VII.3.b. Etude de la connectivité des pores et des effets de surface par PALS et DBAR

Afin de confronter ces résultats sur les effets causant un retard à l'adsorption, deux techniques basées sur l'annihilation de positrons ont été utilisées pour caractériser les modifications du matériau de façon résolue en profondeur (voir partie IV.2). L'élargissement Doppler (DBAR) permet d'obtenir plusieurs paramètres intéressants pour l'étude des matériaux poreux.

En ce qui concerne la connectivité de surface, le paramètre *R* (Figure VII.3.5) est le rapport entre le nombre d'annihilations  $3\gamma$  et  $2\gamma$  et est sensible à la connectivité des pores. Les valeurs sont plus élevées à la surface pour les échantillons de référence et poli par CMP, ce qui indique une plus grande connexion des pores vers la surface. Les trois échantillons gravés par plasma présentent des valeurs inférieures, ce qui correspond à une surface densifiée, en accord avec la présence de résidus de gravure dans le matériau.

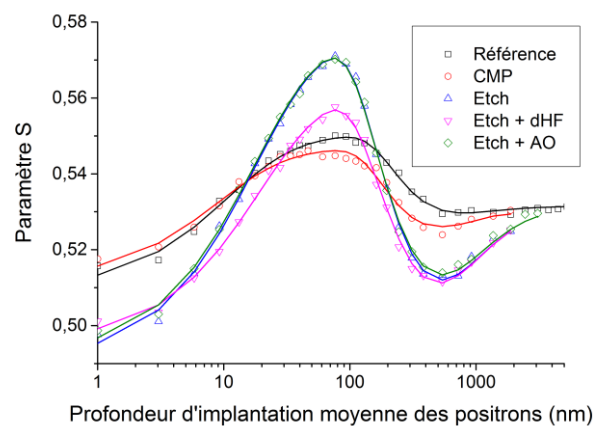


**Figure VII.3.5.** Paramètre *R* mesuré par DBAR pour le matériau LDR3 *stack* de référence, et traité par CMP, plasma SiCN open, et plasma + nettoyages dHF et AO. Les lignes sont les ajustements par le programme VEPFIT.

Dans l'épaisseur de la couche, les valeurs sont plus élevées pour les échantillons gravés, ce qui est cohérent avec la mesure EP de pores plus grands sous la surface. Ces valeurs indiquent des Ps qui

s'annihilent dans les pores par  $3\gamma$  et non par *pick-off* (avec un électron de la paroi d'un pore). On remarque que le paramètre  $R$  de l'échantillon nettoyé par HF a des valeurs intermédiaires entre l'échantillon gravé et la référence, à une profondeur d'implantation de 100 nm. Ceci indique que la porosité est moins interconnectée qu'après gravure, une action du HF inattendue d'après la littérature [18, 184]. Ceci est peut-être dû à une sensibilité à la composition chimique, de la même façon que pour le paramètre  $S$  (voir ci-dessous). Les valeurs du paramètre  $R$  auxquelles le nombre d'annihilation dans le matériau est supérieur à celui des annihilations en dehors (i.e. des Ps ayant diffusé jusqu'à la surface) est mesuré et reporté plus bas (Tableau VII.3.1).

Le paramètre  $S$  (Figure VII.3.6) est le rapport entre le nombre d'annihilations au centre du pic à 511 keV et le nombre total d'annihilations dans le pic (voir partie II.1.b.1). Ce rapport est représentatif des annihilations de positroniums constitués de positrons et d'électrons de valence. Il est donc sensible à la proportion de porosité du matériau.

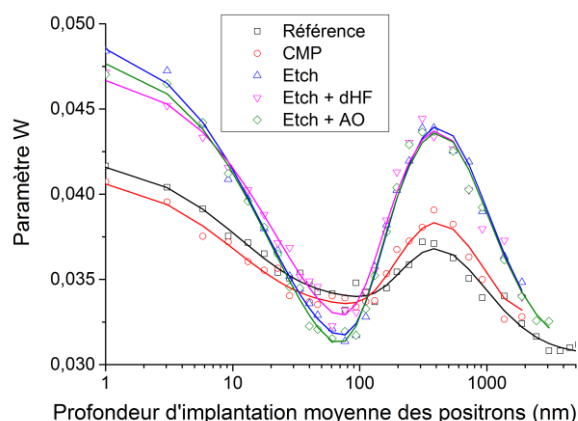


**Figure VII.3.6.** Paramètre  $S$  mesuré par DBAR pour le matériau LDR3 *stack* de référence, et traité par CMP, plasma SiCN open, et plasma + nettoyages dHF et AO. Les lignes sont les ajustements par le programme VEPFIT.

Les résultats ci-dessus sont cohérents avec les mesures de paramètre  $R$ , soit pour l'empilement de référence, une porosité plus grande au cœur (*bulk*), et réduite vers la surface et l'interface (*capping* et *initiation layer*). La CMP engendre peu de modification sur la porosité, mais la gravure plasma densifie la surface et augmente la porosité sous la surface. L'augmentation est également due au fait qu'on grave le *capping*, plus dense que le *bulk*.

On observe également une diminution importante du paramètre  $S$  à l'interface avec le silicium, pour les couches gravées. Ce phénomène est attribué à un piégeage des positrons à cette interface, qui peut être dû à des liaisons pendantes dans la silice, ou à des charges négatives piégées. Pour conclure, il faut noter que le paramètre  $S$  est également légèrement dépendant de la composition du matériau, et les conclusions sur les tailles de pores sont à prendre avec précaution. En effet, il a été montré que le paramètre  $S$  décroît avec le nombre d'atomes de fluor présents dans le matériau [200]. Ainsi, les valeurs basses en surface peuvent être dues à la présence de résidus de gravure fluorés. La baisse observée après nettoyage HF serait cohérente avec une attaque du réseau silicique, comme proposé plus haut (diminution des quantités de Si et O au profit de C et H observées en ToF-SIMS, voir partie VI.2.b).

Le paramètre  $W$  (Figure VII.3.7) correspond aux Ps formés avec des électrons de cœur, et est sensible à la composition du matériau (mais aussi en partie à la porosité).



**Figure VII.3.7.** Paramètre  $W$  mesuré par DBAR pour le matériau LDR3 *stack* de référence, et traité par CMP, plasma SiCN open, et plasma + nettoyages dHF et AO. Les lignes sont les ajustements par le programme VEPFIT.

Les valeurs pour la référence, qui est à peu près homogène en composition, mais de porosité variable, montre que la technique repère bien les trois couches. Encore une fois, la CMP modifie peu le matériau, mais la gravure augmente les valeurs mesurées à la surface et à l'interface. Ceci est cohérent avec la présence de résidus de gravure fluorés et de liaisons silanol en surface. A l'interface, l'augmentation des valeurs peut être due à la présence de composés fluorés qui auraient diffusé dans la couche, ou de liaisons Si-OH sur la surface de la silice (liaisons pendantes réagissant avec l'eau de l'air).

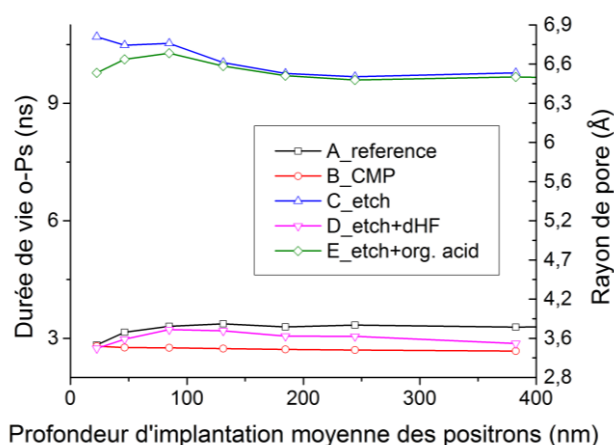
**Tableau VII.3.1.** Résultats des ajustements par VEPFIT pour un modèle mono-couche (surface / low- $k$  / interface / substrat)

	Surface			SiOCH			Interface	
	$S_s$	$W_s$	$e \pm 2$	$S$	$W$	$L_+ \pm 1$	$S_i$	$W_i$
	$\pm 0.0005$	$\pm 0.0002$	(nm)	$\pm 0.0003$	$\pm 0.0002$	(nm)	$\pm 0.0005$	$\pm 0.0002$
A	0.5099	0.0422	220	0.5506	0.0338	9	0.5205	0.0386
B	0.5124	0.0413	186	0.5465	0.0333	7	0.5207	0.4200
C	0.4909	0.0495	151	0.5786	0.0300	15	0.5022	0.0467
D	0.4960	0.0474	150	0.5638	0.0304	16	0.5022	0.0461
E	0.4924	0.0485	150	0.5787	0.0284	15	0.5042	0.0460

Finalement, pour avoir les valeurs quantitatives des paramètres  $S$  et  $W$  pour chaque couche, il est nécessaire d'ajuster les courbes des paramètres  $S$  et  $W$ . En effet, la distribution des positrons dans la profondeur s'élargit avec l'énergie d'implantation. Ainsi, il est nécessaire de modéliser la couche en lui attribuant une épaisseur et une densité afin d'ajuster les courbes expérimentales. Ici, l'empilement est modélisé par quatre éléments (surface / couche / interface / substrat), afin d'obtenir les valeurs de  $S$  et  $W$  correspondantes (Tableau VII.3.1).

Les valeurs du paramètre  $L_+$ , qui est lié à la connectivité des pores avec la surface, augmentent après la gravure ( $L_+ = 15$  nm), en cohérence avec des pores plus larges et donc plus interconnectés que pour la référence ( $L_+ = 9$  nm).

Les résultats des mesures de PALS sont donnés sur la Figure VII.3.8 en durée de vie et en rayon de pore. La technique est sensible aux traitements, puisque deux groupes d'échantillons sont distingués. D'une part, Les rayons moyens sont de 0,38 nm pour la référence, 0,36 nm après gravure et nettoyage HF, et 0,34 nm après CMP. D'autre part, les échantillons gravés mais non nettoyé, ou nettoyé par acide glycolique présentent des valeurs plus élevées, respectivement 0,67 nm et 0,65 nm.



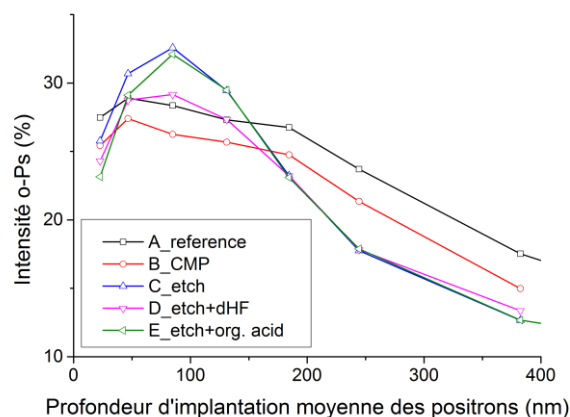
**Figure VII.3.8.** Durée de vie des o-Ps mesurée par PALS et rayons de pores correspondants pour le matériau LDR3 *stack* de référence, et traité par CMP, plasma SiCN open, et plasma + nettoyages HF et AG.

Les valeurs pour l'échantillon de référence sont légèrement inférieures de celles obtenues par EP (0,6 nm à 0,9 nm, respectivement pour un pore cylindrique ou sphérique) et par GISAXS (0,5 nm). Après gravure le PALS donne 0,65 nm, contre 0,7 à 1,05 nm en EP, et 1,1 nm par GISAXS. Dans le cas des échantillons nettoyés, le PALS différencie clairement le traitement HF, avec des pores de rayon 0,36 nm du traitement par acide glycolique, dont les rayons de pores sont mesurés à 0,65 nm.

L'interaction des Ps et des molécules-sondes en EP sont différentes, ce qui peut expliquer que la qualité de l'accord obtenu entre PALS et EP varie selon la forme supposée des pores. L'accord est très bon avec le GISAXS

Comme nous l'avons montré précédemment, il semble que le fluoropolymère présent à la surface est efficacement retiré par le nettoyage HF. On montre également que les groupements de surface sont modifiés, et le réseau silicique légèrement attaqué, avec une baisse relative des quantités de Si et O par rapport à celles de C et H dans toute l'épaisseur de la couche. Il est montré que la présence de fluor a tendance à augmenter les durées de vies des Ps dans les polymères [200], ce qui pourrait expliquer la diminution des durées de vie avec le retrait d'un polymère fluoré. Mais il est aussi montré que l'intensité des annihilations diminue en conséquence de l'augmentation de fluor. Or les mesures d'intensité (Figure VII.3.9) montrent que l'échantillon nettoyé par HF présente des valeurs plus faibles, ce qui écarte cette hypothèse.

Plusieurs sources de déviations possibles ont été étudiées pour expliquer ce phénomène. Les ordres de grandeur des déviations obtenues pour différentes hypothèses sur la porosité (forme des pores utilisée dans le modèle de Tao-Eldrup, interconnectivité et accessibilité des pores) montrent que ce ne sont pas des sources de déviation suffisantes pour expliquer la baisse de durée de vie observée (environ 70 %) Cette étude a été publiée dans la revue Journal of Porous Materials [201].



**Figure VII.3.9.** Intensité des annihilations o-Ps mesurée par PALS pour le matériau LDR3 *stack* de référence, et traité par CMP, plasma SiCN open, et plasma + nettoyages dHF et AG.

Finalement, l'explication d'une modification des groupements de surface a été prise en compte. En effet, il a été observé que les durées de vies des Ps pouvaient varier d'une façon inattendue avec la fonctionnalisation des pores de la silice [195]. Pour une substitution de groupements silanol par des triméthylsilyles (silylation), et donc une diminution de taille de pore d'environ 0,5 nm, la durée de vie des Ps augmente. Ceci est attribué à une modification de l'épaisseur de la couche électronique à la surface des pores. Toutefois, cette hypothèse n'est pas suffisante pour expliquer les variations observées, puisque la déviation n'est que de 10 % par rapport aux valeurs attendues. Finalement, la modification des durées de vies mesurées en PALS ne peut être expliquée que par une modification effective de la taille des pores.

En accord avec les différents autres paramètres obtenus par annihilation de positrons, ces mesures montrent donc que la porosité n'est pas modifiée par la CMP, augmente après plasma, et diminue après nettoyage dHF. Il faut noter qu'à cette échelle, les modifications physiques et chimiques sont difficiles à décorréliser car elles ont un impact similaire sur les mesures. En effet, pour les traitements plasma, la déplétion en carbone (déméthylation) au profit de liaisons OH est une modification chimique. Mais le remplacement dans un pore de  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$  par  $\text{Si}-\text{OH}$  correspond également à une augmentation physique de la taille de 0,5 nm.

Ainsi, l'action de l'acide fluorhydrique dilué est particulièrement complexe à caractériser. D'une part, il attaque légèrement le réseau silicique, ce qui permet d'avoir un nettoyage efficace en surface où l'on trouve les résidus de gravure fluorés. D'autre part, en solution diluée il a une action combinée avec l'eau de rupture des ponts siloxanes, leur saturation par des  $\text{Si}-\text{OH}$ , et l'eau peut condenser ces groupements (avec formation intermédiaire de  $\text{Si}-\text{F}$ ) pour former à nouveau des ponts siloxanes. Finalement, on interprète les différents résultats comme une relaxation globale de la couche, ce qui explique les déformations du massif des ponts siloxanes en FTIR.

En effet, l'action du plasma provoque des contraintes en déformant les liaisons du squelette silicique pendant la gravure, et en brisant les groupements méthyle (liaisons les plus faibles). Le nettoyage HF, par les différents mécanismes évoqués, aurait une action accrue au niveau de ces contraintes, et permettrait de relaxer la couche. Ceci expliquerait à la fois les caractérisations physiques et chimiques, si on peut faire la distinction pour le cas des positrons, qui sont sensibles aux deux aspects des matériaux.

### **VII.3.c. *Bilan sur la connectivité des pores et les effets de surface***

Les mesures incohérentes des tailles de pores par PALS et EP ont finalement été conciliées grâce à la modélisation moléculaire d'adsorption. Ceci permet de conforter nos interprétations concernant les phénomènes causant des variations des cinétiques d'adsorption, en particulier après une gravure par plasma et après un nettoyage par voie chimique. En effet, les tailles de pores plus élevées après plasma ne permettent pas d'expliquer un retard à l'adsorption, mais l'affinité plus élevée de la couche modifiée (due à la présence de silanols) permet de supposer que la cinétique d'adsorption est ralentie par un effet énergétique. L'adsorption étant plus favorable dans la couche de surface, les molécules de toluène nécessiteraient une énergie plus élevée pour diffuser dans la couche.

Toutefois, l'hypothèse d'une accessibilité réduite aux pores par une gêne stérique ne peut pas être écartée. En effet la gravure provoque un dépôt de résidus polymériques en surface, et les traitements plasma moins agressifs (post-traitements CH<sub>4</sub> ou NH<sub>3</sub>) peuvent également former un dépôt nitruré ou carboné très fin (2-3 nm) en surface.

Les molécules plus petites, telles que l'eau et le méthanol, ne sont pas ralenties par ces phénomènes. Or ce sont les molécules les plus polaires, qui devraient être les plus affectées par une adsorption préférentielle en surface. Puisque c'est leur taille qui leur permet de diffuser dans la totalité de la couche, l'hypothèse des résidus en surface ralentissant l'adsorption reste la plus probable.

### **VII.4. *Conclusion générale sur l'analyse microstructurale***

Finalement, l'analyse poussée de la porosité, qui pouvait sembler un objectif secondaire pour la compréhension de l'endommagement du matériau, nous donne des informations intéressantes. En effet, les résultats obtenus par la plupart des techniques de caractérisation sont sensibles aux propriétés liées à la porosité (masse volumique/porosité totale, taille des pores, etc.).

L'utilisation de techniques reposant sur différents principes (adsorption de gaz, diffusion de rayons X, résonance magnétique nucléaire et annihilation de positrons) s'est montrée d'une grande utilité pour conclure sur les propriétés microstructurales des couches.

On peut ainsi présenter une description à l'échelle moléculaire des phénomènes à l'œuvre pendant l'endommagement du matériau par les différents traitements. Les traitements de gravure par plasma résultent bien en une surface densifiée, mais les tailles de pores sont augmentées par la déméthylation des pores. Les résidus de gravure ne sont pas liés au squelette organosilicique, et



diffusent dans le réseau poreux sous l'effet de traitements thermiques ou d'analyse par pulvérisation de la surface (ToF-SIMS).

Enfin, on met en évidence une action de réduction de taille des pores par l'acide fluorhydrique, qui attaque les oxygènes pontants du squelette silicique, tout en réagissant avec les groupements silanol présents ou créés par l'attaque chimique. La condensation des groupements terminaux Si-OH devrait avoir un effet favorable sur la microstructure, puisque les propriétés mécaniques sont inversement proportionnelles à la taille des pores.

L'impact des différentes étapes du procédé de fabrication sur la porosité des matériaux organosiliciques sont synthétisées dans le Tableau VII.4.1.

**Tableau VII.4.1.** Récapitulatif des principales modifications microstructurales subies lors des différentes étapes du procédé de fabrication.

	Impact sur la porosité de la couche low- <i>k</i>	
	<i>Surface</i>	<i>Profondeur de la couche</i>
Plasmas de gravure	Densification due à une couche fluorocarbonée dans les pores	Augmentation de la taille des pores (1,2 - 1,8 nm à 1,6 - 2,4 nm)
Nettoyage ac. glycolique	Aucun impact mesurable	
Nettoyage ac. fluorhydrique	Attaque de la couche de surface modifiée (nettoyage des résidus de gravure)	Diminution de la taille des pores (1,6 - 2,4 nm à 1,2 - 1,8 nm), hydrolyse et condensation du réseau silicique
CMP	Pas d'impact sur la porosité de surface	Légère densification et diminution de la taille des pores (1,2 - 1,8 nm à 1 - 1,5 nm) attribué à l'action mécanique
Plasma désox. NH <sub>3</sub>	Densification due à une couche nitrurée (ponts C-N-N-C ?) en surface	Augmentation de la taille des pores (1,2 - 1,8 nm à 1,6 - 2,4 nm)

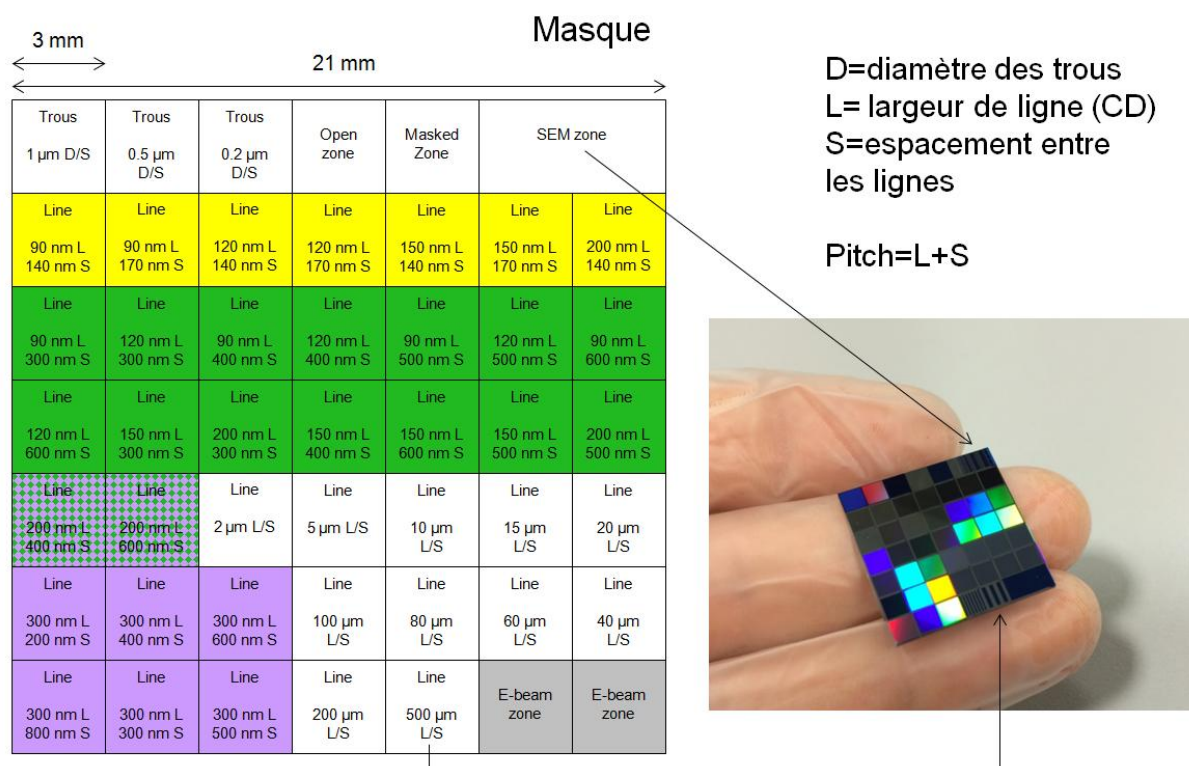
## **VII.5. Caractérisation microstructurale des couches architecturées**

### **VII.5.a. Echantillons analysés, observations par microscope électronique à balayage (MEB).**

Les échantillons pour cette étude des couches de matériaux low-*k* LDR3 *bulk* et *capping*, et le masque de gravure utilisé présente des réseaux de lignes parallèles, avec différentes largeurs de lignes et différents espacements interlignes, allant de 90/140 nm à 500/500 µm (Figure VII.5.1).

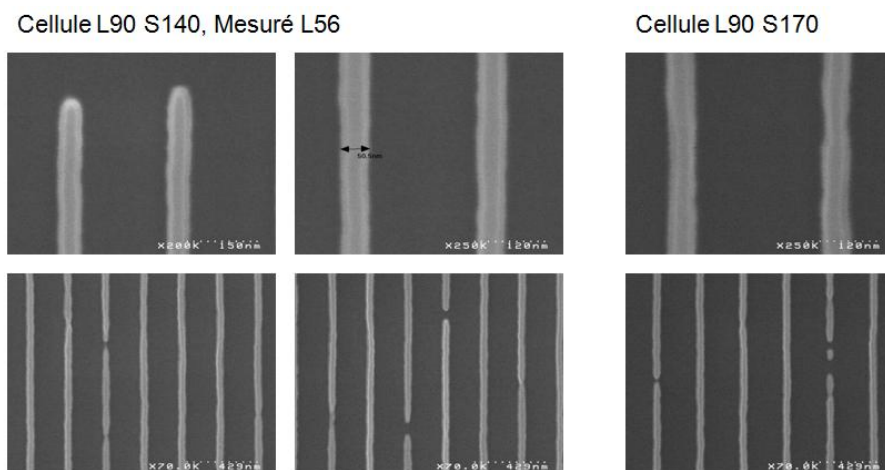
Les échantillons (deux plaques par matériau) ont subi une gravure des motifs de ce masque par un plasma de gravure fluoré, et une moitié des plaques a subi un nettoyage par HF dilué, afin d'observer l'impact du nettoyage par voie chimique sur l'adsorption dans les motifs. Les tailles des lignes ont été mesurées au microscope électronique à balayage, sur un équipement Hitachi S5500 avec une tension

d'accélération de 2 à 10kV. Pour des conditions de gravure semblables, les épaisseurs gravées, ainsi que la taille des lignes varient en fonction de la porosité du matériau.



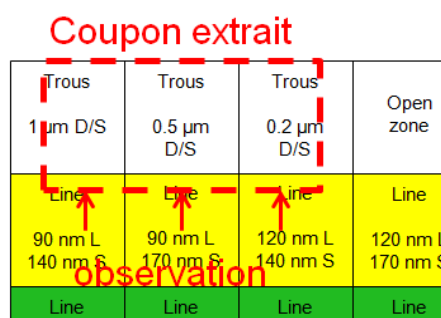
**Figure VII.5.1.** Descriptif des motifs du masque utilisé et photo du type d'échantillons obtenus.

Pour une largeur de motif visée de 90 nm, on obtient des lignes de 56 nm pour le matériau BD2X ( $k = 2.7$ , pores interconnectés, Figure VII.5.2). Ainsi la largeur des lignes semble proportionnelle à la proportion de porosité incluse dans la couche. Ceci pourrait être dû à une diffusion réduite des radicaux réactifs du plasma dans les pores, ce qui diminue le taux de réaction avec le matériau low- $k$  et donc la vitesse de gravure.



**Figure VII.5.2.** Observation MEB de la surface de l'échantillon LDR3 *bulk* + nettoyage HF.

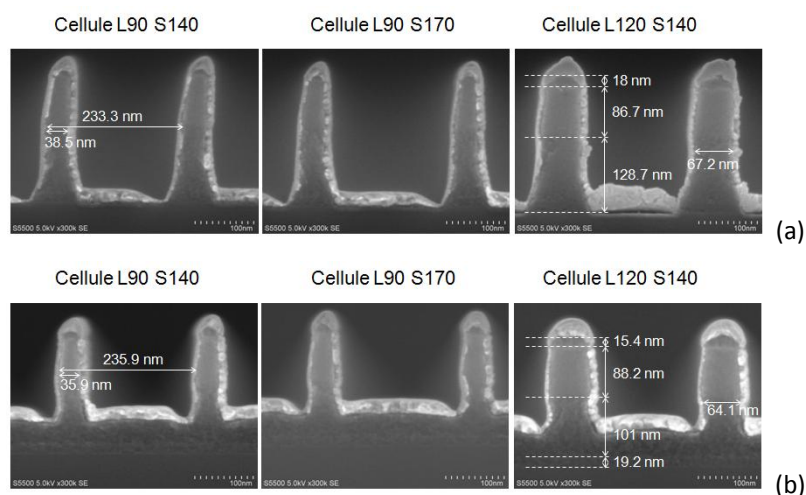
Pour les mesures en section transversale, les échantillons sont métallisés par 20 nm de platine avant le clivage des coupons selon le tracé présenté en Figure VII.5.3. La mesure des profils permet ensuite de fixer les paramètres correspondants dans la modélisation utilisée en SP pour l'extraction de la quantité de gaz adsorbée dans les flancs de lignes.



**Figure VII.5.3.** Zone de l'échantillon clivée pour les observations transverses par MEB.

Les profils montrent que la gravure a un résultat différent en termes de largeurs de lignes, mais aussi de géométrie des motifs, avant et après nettoyage par voie humide (Figure VII.5.4).

Ces mesures permettent de constater que les profils obtenus ne sont pas toujours rectilignes, et on observe souvent un arrondissement des motifs. Ceci est dû au fait que le procédé de gravure n'a pas été optimisé pour les matériaux étudiés, puisqu'on utilise un plasma de gravure développé pour le nœud 45 nm. Ce travail pourra être reproduit avec les recettes du nœud 28 nm, afin d'avoir des motifs mieux définis pour la modélisation en scattero-porosimétrie (SP).

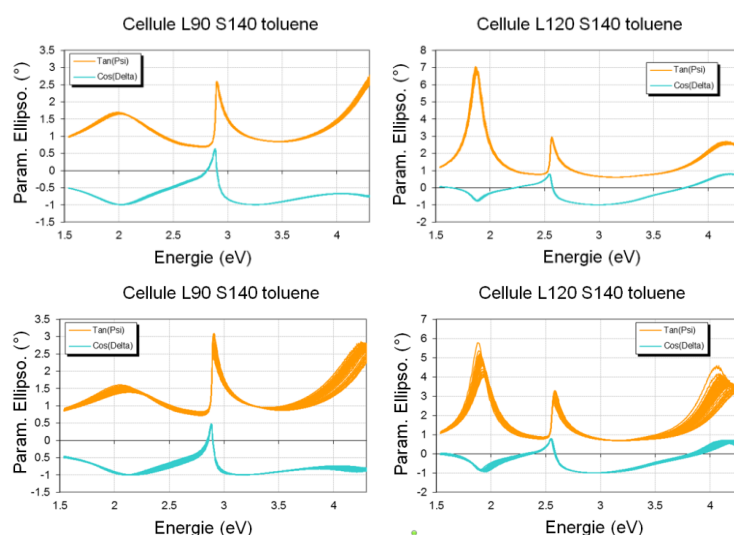


**Figure VII.5.4.** Mesures MEB en coupe transverse LDR3 (a) gravé, et (b) gravé et nettoyé.

### **VII.5.b. Evaluation des dommages**

La modélisation de tous les systèmes considérés pour leur étude par ellipsométrie est donc complexe, puisqu'on doit fixer ou ajuster la géométrie des motifs, des zones modifiées, ainsi que les valeurs des indices optiques. A la fin de cette thèse la modélisation n'a pas encore abouti, les spectres bruts (paramètres  $\Psi$  et  $\Delta$ , correspondant au déphasage et à la dépolarisation du faisceau) des mesures SP sont donc présentés, afin de montrer qualitativement l'évolution de l'adsorption pendant une mesure.

Ainsi, comme pour le cas de couches déposées en pleine plaque, si le spectre évolue peu au cours de la mesure on conclut à une cinétique ralentie ou à une absence de pénétration de la molécule-sonde (toluène ou eau) dans le matériau, comme dans le cas du LDR3 gravé par plasma sur la Figure VII.5.5. Au contraire, quand on observe une évolution importante, comme dans le cas du LDR3 gravé par plasma et nettoyé par HF dilué, on en déduit que le gaz est adsorbé dans le réseau poreux.



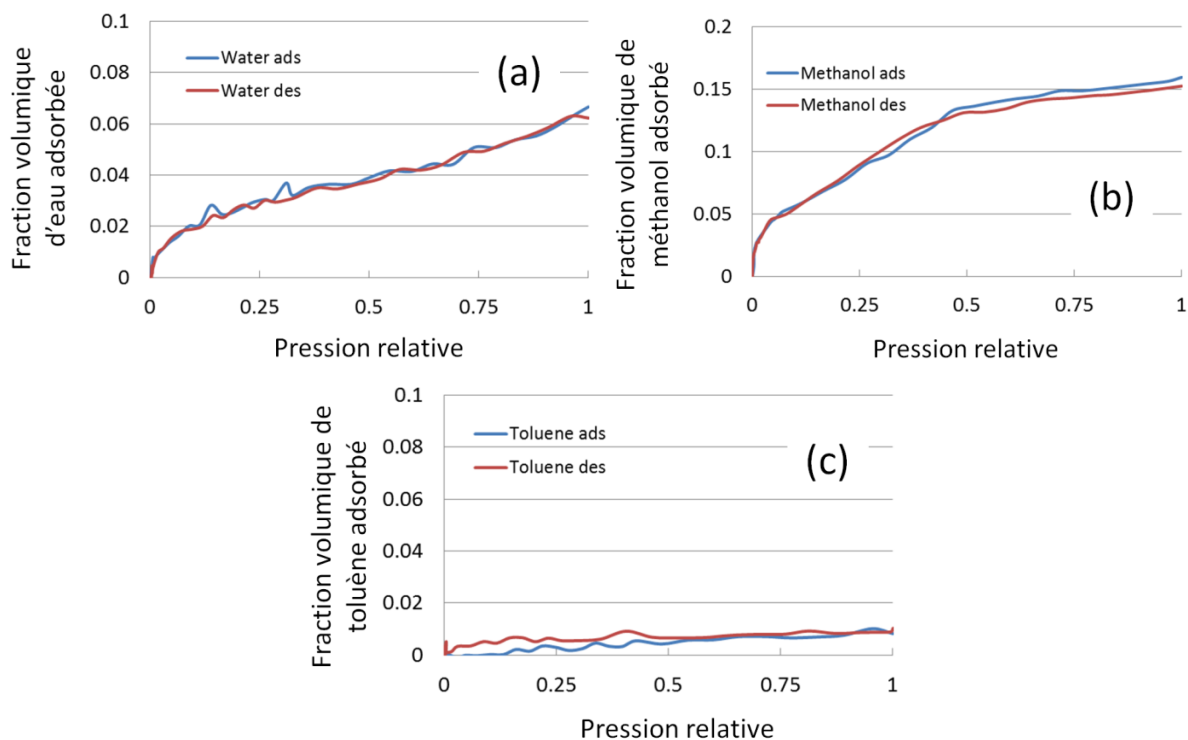
**Figure VII.5.5.** Spectres ellipsométriques mesurés par SP, pour un échantillon LDR3 bulk (a) gravé, et (b) gravé et nettoyé.

Finalement, les spectres bruts présentant peu d'intérêt en eux-mêmes, les résultats acquis jusqu'ici sont récapitulés dans le Tableau VII.5.1.

**Tableau VII.5.1.** Récapitulatif de l'évolution des spectres SP pendant une isotherme d'adsorption-desorption.

Matériau	XSEM	Nettoyage	Toluène	Eau
LDR3 ST	Oui	Non	Pas d'évolution	Faible évolution
LDR3 IBM	Oui	Non	Pas d'évolution	Evolution évidente à 4.25 eV
BDIII	Oui	Non	Pas d'évolution	Faible évolution
LDR3 ST	Oui	Oui	Evolution importante	Evolution évidente à 4.25 eV
LDR3 IBM	Oui	Oui	Evolution	Evolution évidente à 4.25 eV
BDIII IBM	Oui	Oui	Pas d'évolution	Faible évolution

Les premières isothermes issues de la modélisation des motifs gravés dans le matériau LDR3 (Figure VII.5.6) montrent des comportements très cohérents avec les phénomènes observés en pleine plaque.



**Figure VII.5.6.** Isothermes d'adsorption (bleu) et de désorption (rouge) (a) d'eau, (b) de méthanol et (c) de toluène mesurés par scattero-porosimétrie sur un échantillon LDR3 *bulk* gravé par plasma SiCN open.

Une adsorption d'eau importante (8%) est mesurée dans les motifs, qui sont donc fortement modifiés. L'affinité avec l'eau et le méthanol est forte, comme le montre l'inflexion marquée aux basses pressions partielles. Les pores sont donc hydrophiles, et doivent avoir une forte affinité avec tous les solvants.

L'étanchéité au toluène montre qu'il est bloqué en surface, et qu'il n'a pas accès à des sites d'adsorption favorables. Ce blocage est attribué à une fine couche de résidus de gravure polymériques fluorés dans les pores de la surface, qui empêchent son accès aux sites favorables sondés par le méthanol par effet stérique (et faible affinité des groupements C-F).

D'après ces expériences, les matériaux low-k LDR3 semblent donc endommagés de la même façon que dans le cas de pleines plaques, bien que de façon plus marquée, d'après ces isothermes. Après gravure par plasma, l'accès aux pores est bloqué par les résidus de gravure, et on n'a pas de pénétration du toluène dans la couche. Les molécules d'eau et de méthanol, plus petites, peuvent pénétrer dans la couche.

Après nettoyage HF, les résidus de gravure sont retirés et l'encombrement stérique ne fait plus obstacle à l'adsorption du toluène. La couche modifiée étant hydrophile, on observe l'adsorption d'eau dans ce cas également. Le nettoyage du matériau BD3, au contraire, n'est pas optimisé, et la pénétration de solvants n'est pas observée de façon qualitative sur les spectres de SP.

### **VII.5.c. Bilan sur la caractérisation de couches architecturées**

Ces premiers essais de scattero-porosimétrie montrent donc des résultats similaires aux échantillons modifiés en pleine plaque. Ainsi les molécules d'eau sont adsorbées dans le matériau modifié et donc

hydrophile. L'accès des molécules de toluène est bloqué par les résidus de gravure, ou ralenti par l'affinité forte en surface avec les silanols. Il est à nouveau possible après une étape de nettoyage par voie chimique. On note le comportement du matériau le plus récent, le BDIII, dont les pores ne sont pas interconnectés d'après le fabricant. Compte tenu de la porosité intrinsèque des matériaux low-*k*, on peut supposer que les résidus de gravure ne sont pas dissous avec la même efficacité que pour les autres échantillons.

Finalement, l'intérêt pour l'EP et la SP reste grand afin de caractériser précisément les modifications du matériau low-*k*, particulièrement sur les flancs des lignes. Les équipementiers continuent donc les développements de la technique, et les progrès récents sur le plan du matériel disponible et des logiciels de traitement des résultats vont sans doute permettre d'avancer rapidement dans la modélisation de ces systèmes complexes. Ceci devrait permettre de localiser précisément les molécules adsorbées, et donc de connaître l'épaisseur de la zone modifiée.

## **VIII. Bilan sur l'endommagement et restauration du matériau**

Les caractérisations physico-chimiques permettent de donner des recommandations concernant les traitements de fabrication des circuits intégrés, afin de minimiser et de restaurer les dommages subis par les matériaux low- $k$  pendant leur intégration dans les interconnexions. Dans ce chapitre, la comparaison des effets des solutions de nettoyage permettra de choisir celle qui sera la mieux adaptée au nettoyage des résidus de gravure. Les procédés de gravure par plasma étant déjà développés et optimisés, les conclusions ne concerneront que le post-traitement  $CH_4$ , qui pourrait être intéressant par un effet de condensation les groupements silanol présents dans le matériau.

L'effet des procédés de restauration sera ensuite démontré sur la composition et la porosité des matériaux endommagés. Finalement, les caractérisations électriques permettront de conclure sur l'efficacité du traitement le plus prometteur au vu des résultats sur pleines plaques.

### **VIII.1. Endommagement par les traitements plasma et les nettoyages par voie chimique**

Les conditions des traitements utilisés pour le nœud 28 nm étaient encore en développement au début de cette thèse, mais ont progressivement été fixées. Ainsi les recommandations présentées ici concerneront probablement le nœud technologique suivant (14 nm à STMicroelectronics).

#### **VIII.1.a. Traitements par plasma**

Les procédés de gravure ont été développés et optimisés en fonction de la vitesse de gravure, de la température, et de la forme des motifs obtenus. Ces procédés semblent donc le meilleur compromis pour obtenir les motifs voulus. Peu de traitements endommageant moins le matériau sont évoqués dans la littérature, à l'exception des gravures à très basse température (170 à 200 K). Ces traitements sont encore en développement [187, 188].

L'intérêt du post-traitement  $CH_4$  pourrait être réévalué pour les nœuds technologiques à partir du 28 nm inclus. En effet, ce post-traitement a été mis en place pour enrichir la surface en carbone, ce qui empêche la formation de cristaux de type  $Ti_xF_y$  qui apparaissent après exposition à l'air du masque dur en TiN, gravé en chimie fluorée. Il a été réévalué puis supprimé car le masque dur en TiN est maintenant totalement gravé pendant l'étape de gravure du low- $k$ .

Toutefois, ce traitement peut servir à restaurer partiellement le matériau endommagé par gravure plasma. En effet, en optimisant la gamme de longueurs d'onde des rayonnements UV émis, ce traitement peut avoir un effet de restauration. Des travaux ont montré que des lampes UV avec une émission dans la gamme de 200 à 400 nm permettent de condenser les silanols et d'obtenir une silice hydrophobe [130]. Ainsi, en ajoutant une illumination UV, les silanols ne seraient plus apportés par ce traitement plasma, et l'état de surface ne serait pas modifié par rapport au procédé de fabrication actuel. Ainsi le dépôt barrière ne nécessiterait pas de développement supplémentaire du fait de ce changement.

### **VIII.1.b. Chimies de nettoyage**

#### **VIII.1.b.1. Acide glycolique**

Cette solution de nettoyage montre peu d'impact sur les matériaux low-*k*, même endommagé par plasma, d'après les différentes caractérisations effectuées. Ceci est dû à sa faible réactivité vis-à-vis des matériaux siliciques (donc des groupements SiOSi, SiOH, SiCH<sub>3</sub>). Cet acide constitue donc un bon candidat pour le nettoyage des lignes et via après gravure, en regard des modifications du matériau low-*k*. Son utilisation permet aussi une dissolution des oxydes de cuivre (CuO<sub>x</sub>), et une complexation des ions issus de cette réaction qui n'a pas été caractérisée sur les échantillons pleine plaque. Toutefois, l'absence d'impact détecté pose la question de l'efficacité du nettoyage.

#### **VIII.1.b.2. Acide fluorhydrique, HF**

HF a un effet sur la structure, et la fonctionnalisation des pores ; en effet cet acide attaque les ponts siloxanes par action simultanée des ions H<sup>+</sup> et F<sup>-</sup> respectivement sur l'atome d'oxygène et un des atomes de silicium. L'acide réagit ensuite avec les groupements silanol ce qui cause une substitution de liaisons Si-OH par des Si-F. L'eau de la solution acide peut ensuite condenser des liaisons Si-F entre elles selon la réaction suivante :  $\text{Si-F} + \text{H}_2\text{O} + \text{F-Si} \rightarrow \text{Si-O-Si} + 2 \text{HF}$  [204].

Cet effet sur le matériau est *a priori* néfaste pour la constante diélectrique, puisqu'une augmentation de réticulation entraîne une augmentation de la masse volumique. Toutefois, cette réticulation se fait aux dépens de la taille des pores, et ne fait pas diminuer l'épaisseur de la couche (densification). Ainsi cette attaque des ponts siloxanes a un effet de relaxation sur les contraintes présentes dans la couche après gravure par plasma, ce qui semble favorable pour la tenue mécanique de la couche diélectrique et la saturation des liaisons pendantes. Il faut noter que la dimension des lignes gravées pourrait être modifiée après un nettoyage HF s'il attaque trop le matériau.

#### **VIII.1.b.3. Bilan sur les chimies de nettoyage**

Finalement, le mélange des deux acides étudiés semble la meilleure solution pour minimiser les dommages subis par le matériau pendant l'étape de nettoyage après gravure plasma, optimiser le retrait des résidus polymériques de gravure, et avoir une bonne efficacité sur les résidus métalliques.

L'acide fluorhydrique dissout efficacement les résidus polymériques de gravure, et diffuse dans l'épaisseur de la couche de low-*k*. Il réagit au niveau des liaisons pendantes rompues par les plasmas de gravure et des ponts siloxanes. Cette action est complexe du fait du nombre de composés présents dans la solution, et de l'état du matériau (hétérogénéité de composition en profondeur, présence de charges et de liaisons pendantes). Finalement, des essais internes à STMicroelectronics de suppression du HF pour le développement du nœud technologique 28 nm se sont montrés infructueux en termes de comportement électrique. La concentration de l'acide fluorhydrique devrait donc être la plus faible possible, en regard de l'efficacité de nettoyage, afin de limiter l'impact dimensionnel sur les motifs.



## VIII.2. Restauration du matériau

Pour cette étude, plusieurs techniques complémentaires sont utilisées pour évaluer l'efficacité de deux procédés de restauration, proposés par deux équipementiers. Dans un premier temps, nous montrerons les résultats obtenus sur des dépôts pleine plaque, endommagés par un plasma de gravure ( $C_xF_y$ ) et par une étape de CMP suivie d'un plasma  $NH_3$ . Les effets sur les propriétés de surface (mouillage) et la composition du matériau seront d'abord étudiés par FTIR et ToF-SIMS. La caractérisation de l'impact sur la densité et la porosité par RRX, GISAXS et EP sera ensuite présentée.

### VIII.2.a. Propriétés de surface

L'impact des deux procédés de restauration sur l'énergie de surface a été caractérisé par des mesures d'angle de goutte, et les énergies de surface extraites par la méthode OWRK sont données sous forme d'histogramme (Figure VIII.2.1).

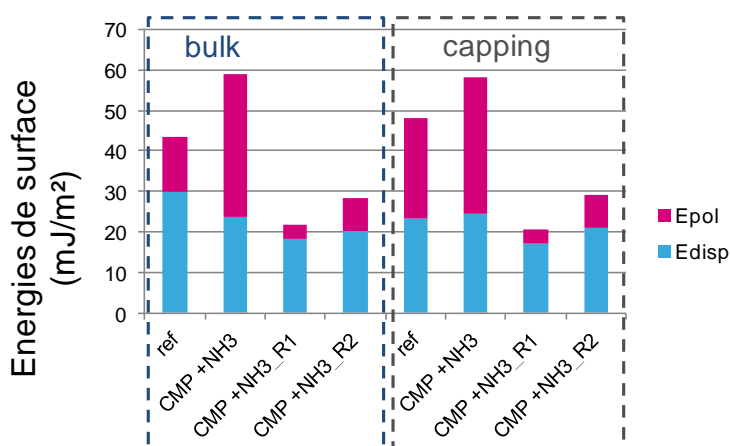


Figure VIII.2.1. Energies de surface polaire (rose) et dispersive (bleu) mesurées par angle de goutte pour le matériau *bulk* de référence, après polissage par CMP puis après les traitements de restauration.

Les valeurs d'énergie de surface sont efficacement restaurées, puisqu'elles sont inférieures à celles du matériau de référence. Afin de comprendre cet effet, des mesures ToF-SIMS ont été effectuées à la surface ( $\sim 15$  nm) pour plusieurs fragments, dont l'ion fluorure (Figure VIII.2.2).

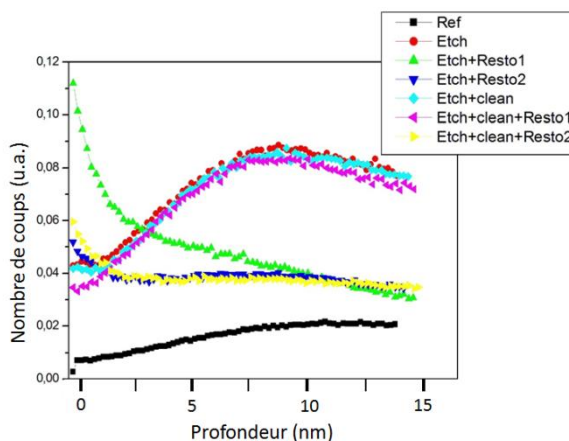


Figure VIII.2.2. Profil en surface de la distribution du fragment  $F^-$ .

D'après la forme des profils, on peut dire que la gravure amène des espèces fluorées, dont la quantité n'est pas réduite par le nettoyage à base d'HF dilué. Ces espèces (résidus de gravure) ne

sont pas liées chimiquement au matériau, comme l'indique la diffusion sous l'effet de l'analyse ToF-SIMS. Après restauration, le fluor reste localisé en surface pendant l'analyse, ce qui montre que le fluor a été utilisé pour fonctionnaliser la surface. Ceci explique la forte hydrophobie des couches après restauration.

En ce qui concerne l'azote, les fragments correspondant aux résidus de gravure  $\text{CN}^-$  et  $\text{CNO}^-$  (Figure VIII.2.3) ne sont pas localisés à l'extrême surface, mais diffusent sur quelques nm pour présenter un maximum sous la surface.

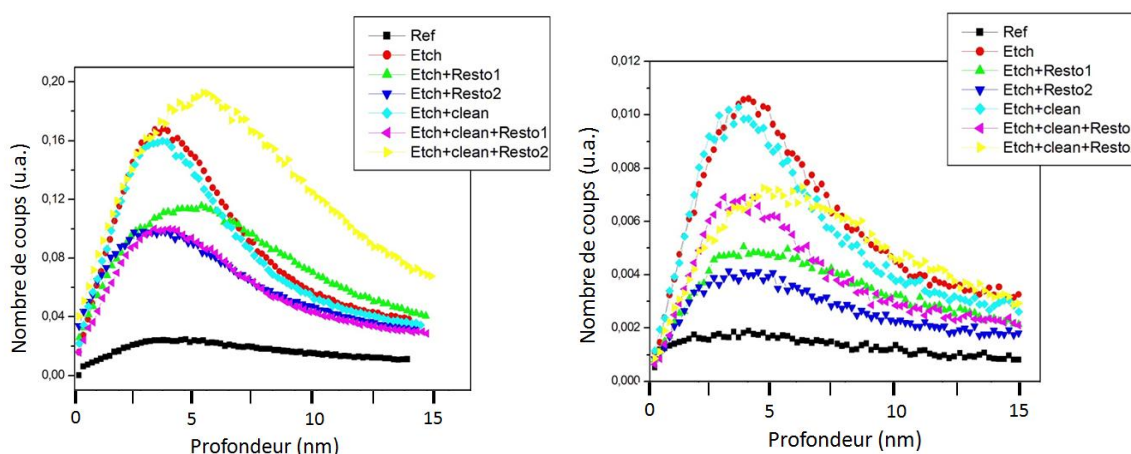


Figure VIII.2.3. Profil en surface de la distribution des fragments  $\text{CN}^-$  et  $\text{CNO}^-$ .

Ces résidus ne sont donc pas liés à la matrice organosilicique, et la diminution observée après nettoyage correspond au retrait de ces espèces. Les quantités varient selon les traitements de restauration, qui comportent des étapes de dépôt PECVD en température. Ces espèces peuvent être présentes dans les bâtis de dépôt,  $\text{N}_2$  étant souvent utilisé comme gaz porteur.

### VIII.2.b. Structure et composition

La composition chimique des matériaux endommagés a été caractérisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier après une gravure plasma (Figure VIII.2.4).

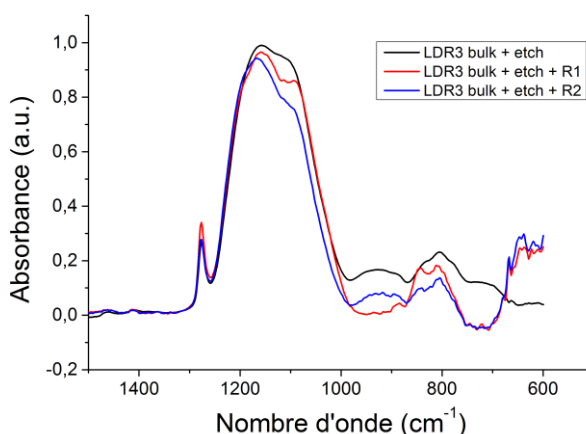
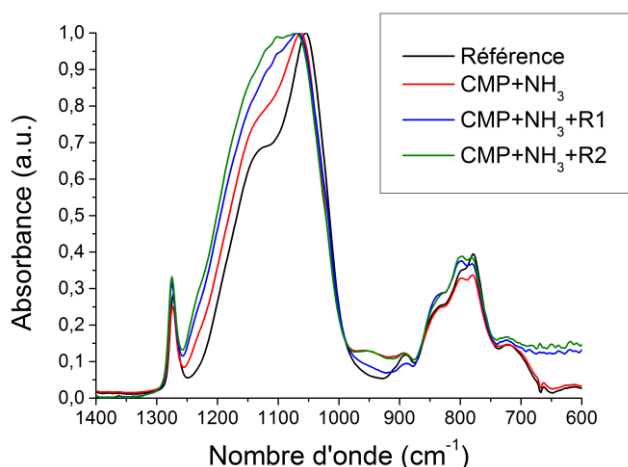


Figure VIII.2.4. Spectres FTIR-ATR du matériau de référence, puis après gravure plasma, suivie ou non des traitements de restauration.

Une diminution de la contribution aux petits nombres d'onde ( $1100\text{ cm}^{-1}$ ) dans le massif correspondant aux ponts siloxanes peut indiquer une action sur le réseau silicique ou sur les liaisons

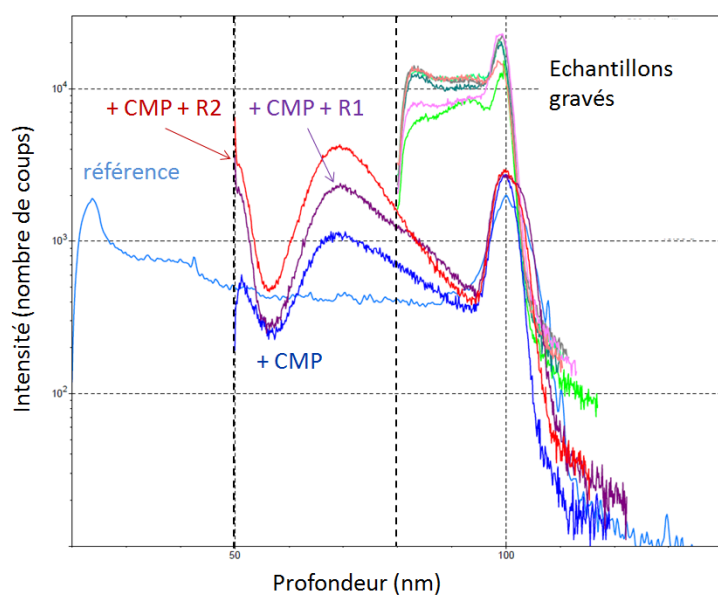
Si-O-C. La diminution de la contribution des silanols à  $950\text{ cm}^{-1}$  est visible pour le procédé R2, mais totale pour le procédé R1, puisqu'il n'y a plus d'adsorption.

Une mesure identique a été effectuée après un polissage par CMP (Figure VIII.2.5).



**Figure VIII.2.5.** Spectres FTIR-ATR du matériau de référence, puis après CMP, suivie ou non des traitements de restauration.

Les variations du massif des ponts siloxanes ( $1000\text{ à }1200\text{ cm}^{-1}$ ) sur ces spectres indiquent que le réseau silicique est modifié. Le décalage vers les hauts nombres d'onde correspond à une densification du réseau, d'après les décompositions des pics effectuée dans la littérature [142]. Cet effet, déjà observable après CMP, augmente encore après le traitement R1, mais moins que pour le traitement R2. Contrairement à la restauration post-gravure, la diminution de la contribution des silanols à  $950\text{ cm}^{-1}$  n'est pas observée pour le procédé R2. Elle est toutefois très nette pour le procédé R1, puisqu'on rejoint des valeurs proches de la référence. Des mesures par ToF-SIMS de la quantité de fluor permettent d'étudier l'évolution de la variation en épaisseur de la composition (Figure VIII.2.6).



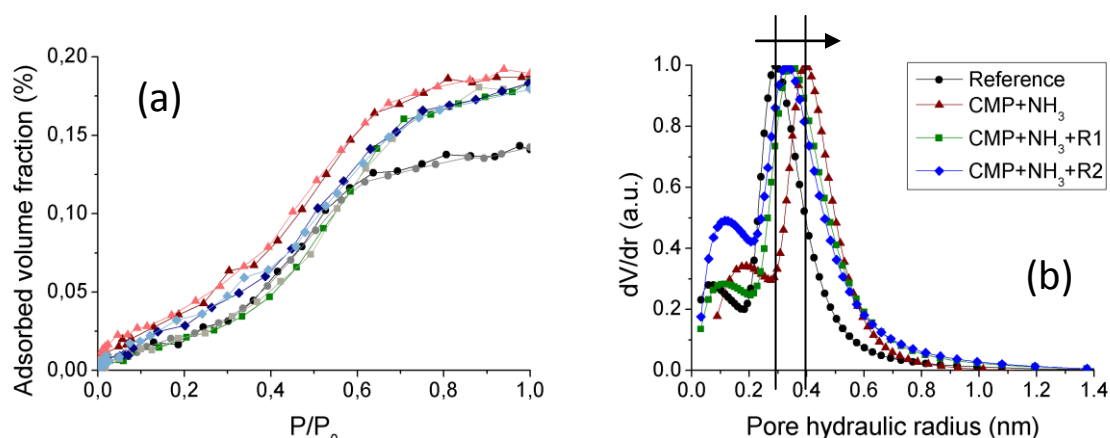
**Figure VIII.2.6.** Profils de la répartition du fluor dans l'épaisseur des couches endommagées puis restaurées.

On observe sur ces profils trois types d'échantillons. La référence présente une contamination en fluor en surface, du fait des nettoyages des chambres de dépôt, à base de plasmas fluorés. Les

échantillons polis par CMP présentent un pic dans la profondeur de la couche. Ce pic est attribué à des espèces fluorées présentes initialement en surface, et qui diffusent pendant le polissage, entraînées par la suspension utilisée. La concentration en fluor augmente fortement en surface après restauration, mais aussi dans la couche. Ceci montre que la restauration fonctionnalise la surface avec des groupements fluorés, mais qu'une partie des composés non liée au matériau diffuse dans la couche sous l'effet de l'analyse ToF-SIMS.

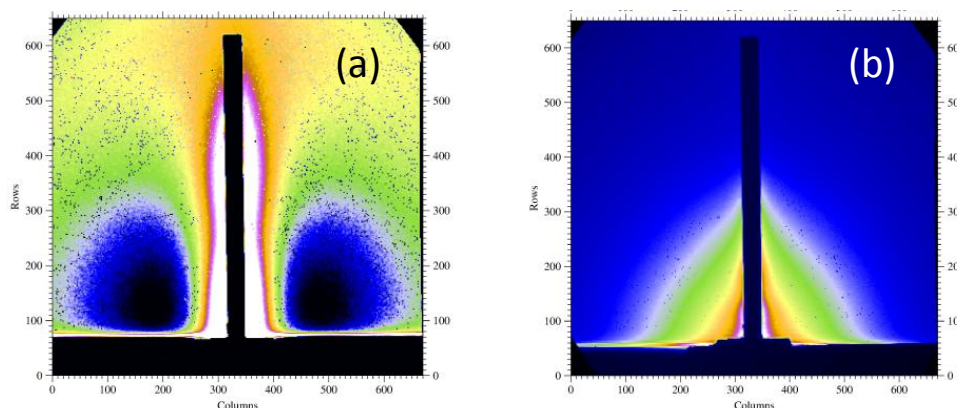
### VIII.2.c. Microstructure

Les modifications de la porosité ont été suivies par ellipso-porosimétrie (Figure VIII.2.7), en utilisant les  $t$ -curves obtenues par modélisation.



**Figure VIII.2.7.** (a) Isothermes d'adsorption et de désorption de méthanol, et (b) distributions en tailles de pores correspondantes pour (noir) le matériau de référence, (rouge) un échantillon poli par CMP et traité par plasma NH<sub>3</sub>, (vert) CMP/NH<sub>3</sub>+restauration 1, et (bleu) CMP/NH<sub>3</sub>+restauration 2. Les symboles foncés sont pour l'adsorption et les symboles clairs pour la désorption.

En tenant compte de l'hydrophilie des matériaux pour le choix de la  $t$ -curve, on observe une augmentation du rayon hydraulique des pores du fait du plasma qui rend le matériau hydrophile (de 0,3 à 0,4 nm), puis une réduction de ce rayon (de 0,4 à 0,35 nm) par les procédés de restauration (du fait de la  $t$ -curve correspondant à un matériau hydrophobe). Ainsi la pression partielle à laquelle les pores sont remplis est plus basse pour le matériau hydrophile, bien que ses pores soient plus larges. L'analyse des mesures GISAXS (Figure VIII.2.8) a confirmé cette observation.



**Figure VIII.2.8.** Figures obtenues en GISAXS pour (gauche) un échantillon de référence, et (droite) un échantillon poli par CMP et traité par plasma NH<sub>3</sub>.

En effet, sur la référence on n'observe pas de diffusion centrale aux faibles  $q$ , mais un anneau large

pour  $q \sim 5 \text{ nm}^{-1}$ . Ceci indique que les pores ont une taille proche du nanomètre, comme nous l'avons vu en partie VII.2.d. Après le traitement de CMP et de plasma  $\text{NH}_3$ , on observe une diffusion centrale, comme dans le cas des traitements par plasma de gravure. Ceci est dû à l'apparition de pores plus larges, et permet l'extraction de leur diamètre selon la méthode de Guinier. Ainsi l'ajustement de la courbe SAXS obtenue par une coupe de l'image GISAXS permet de donner une valeur de  $2 r_G = 1,5 \text{ nm}$ , soit un diamètre, pour un pore sphérique, de  $1,9 \text{ nm}$  pour cet échantillon. Les tailles de pores obtenues pour les quatre échantillons sont récapitulées dans le Tableau VIII.2.1

**Tableau VIII.2.1.** Tailles de pores extraites des mesures GISAXS et EP.

Echantillon	Traitement	$2 r_G \text{ (nm)}$	$d_{p \text{ sphère GISAXS}} \text{ (nm)}$	$d_{p \text{ sphère EP Méthanol}} \text{ (nm)}$
Reference		$\sim 1$	$\sim 1,3$	1,8
CMP/ $\text{NH}_3$	CMP + plasma $\text{NH}_3$ désoxydant	1,5	1,9	2,4
CMP/ $\text{NH}_3$ +R1	CMP + plasma $\text{NH}_3$ désoxydant + restauration R1	1,65	2,1	2,1
CMP/ $\text{NH}_3$ +R2	CMP + plasma $\text{NH}_3$ désoxydant + restauration R2	1,7	2,2	2,1

Les tailles de pores mesurées par les deux techniques ne sont pas identiques, mais confirment l'augmentation de taille des pores après plasma. Les tailles plus élevées pour les échantillons restaurés montrent qu'il faudrait considérer une couche plus hydrophile pour l'extraction des tailles de pore en EP. Ceci est cohérent avec les traitements PECVD qui déposent des espèces fluorées liées à la surface, et qui ne diffusent pas dans l'ensemble de la couche. La condensation des groupements silanol provoque ensuite une légère augmentation de la taille des pores dans le reste de la couche.

#### **VIII.2.d. Bilan sur les procédés de restauration**

L'efficacité des deux traitements de restauration étudiés est très différente, alors que les procédés sont similaires (dépôt par PECVD). Les valeurs d'énergie de surface sont restaurées à des valeurs plus basses que pour la référence, alors que la quantité de silanols n'est pas nulle dans la couche. Ceci est dû au fait que la surface a été enrichie en groupements fluorés hydrophobes, mais ce traitement est plus ou moins efficace dans l'épaisseur de la couche.

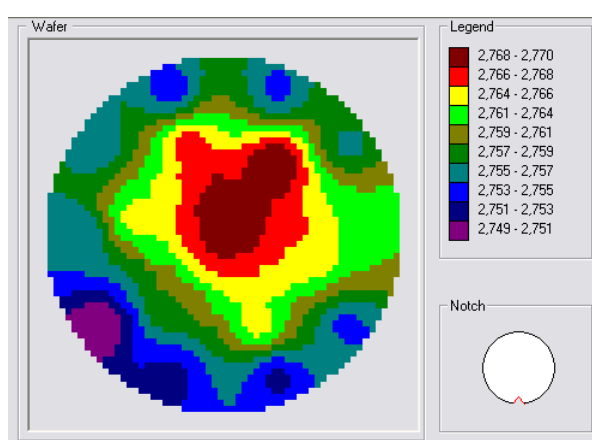
Cette différence d'efficacité est sans doute due à l'utilisation d'UV dans un cas (R1) et non dans l'autre (R2). En effet, il a été montré que le rayonnement UV dans une gamme bien choisie (200 à 400 nm) permet de condenser les groupements silanol dans une couche mince [130]. Il est envisageable d'adapter un bâti de dépôt PECVD pour obtenir cet effet, grâce à l'utilisation de lampes UV dans cette gamme de longueurs d'ondes.

Finalement, ces caractérisations sont encourageantes, mais les caractérisations électriques sont les seules qui peuvent permettre d'envisager intégrer cette étape dans le procédé de fabrication.

### VIII.3. Mesures de constantes diélectriques

Malgré l'intérêt évident des moyens de caractérisation présentés précédemment pour la compréhension des phénomènes à l'œuvre, seul le comportement électrique des interconnexions permet de conclure sur l'impact des différents traitements sur les matériaux low- $k$ . Ici nous présenterons les variations des valeurs de  $k$  en fonction des matériaux, et de leur endommagement, puis en fonction des traitements de restauration.

La constante diélectrique de la couche mince obtenue après dépôt est caractérisée par la technique "Corona Oxide Characterization Of Semiconductors" (COCOS), en faisant varier l'épaisseur relative des couches de l'empilement. Les mesures sont effectuées en 17 points sur les plaques de 300 mm, aux mêmes emplacements que les mesures d'épaisseur (SE), ce qui permet d'obtenir une cartographie (ou *mapping*) des propriétés diélectriques (Figure VIII.3.1), et la dispersion des valeurs.



**Figure VIII.3.1.** Cartographie extrapolée à partir des 17 points de mesures de  $k$  pour une empilement (couche d'initiation + *bulk* + *capping*) de référence.

Ces cartographies permettent de visualiser l'homogénéité des dépôts, ainsi que d'éventuels effets des traitements sur cette homogénéité (on parle alors de « signature »). Sur le matériau de référence par exemple (Figure VIII.3.1), on constate une signature bord-centre, qui est due à la configuration de la chambre de dépôt (dispense des précurseurs au centre de la plaque et évacuation sur les bords). En règle générale, les procédés sont optimisés afin d'être homogènes sur toute la plaque, mais les effets bord-centre sont difficiles à éviter sur une surface aussi grande ( $\sim 700 \text{ cm}^2$ ). Dans la suite, nous présentons les valeurs moyennes, avec une erreur qui correspond à l'écart entre les valeurs maximales et minimales.

L'empilement de référence permet d'optimiser les propriétés mécaniques et l'adhésion avec les couches supérieure et inférieure (couche d'initiation), ainsi que la résistance à l'endommagement (*capping*). Toutefois, il faut également maximiser la proportion de matériau *bulk* afin d'obtenir la constante diélectrique la plus faible. Différents échantillons ont été fabriqués afin de mesurer les propriétés optiques des sous couches d'épaisseur variables, et l'influence de la proportion de chaque sous couche sur la constante diélectrique est observable (Tableau VIII.3.1).

Ces valeurs montrent également une grande homogénéité des couches de référence, avec une déviation standard  $\sigma \sim 0,3\%$ , due principalement au procédé de dépôt.

**Tableau VIII.3.1.** Valeur de  $k$  pour différentes épaisseurs des couches de l'empilement de référence.

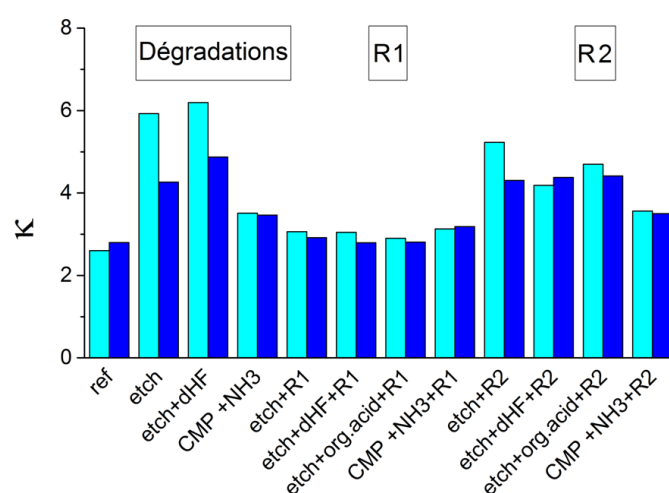
Initiation Layer (nm)	Bulk (nm)	Capping (nm)	$k$
50	80	80	2.77±0.02
50	80	80	2.76±0.01
50	40	80	2.81±0.01
50	120	80	2.76±0.01
50	80	90	2.78±0.01

Après différents traitements du procédé de fabrication, la constante diélectrique ainsi que la dispersion des valeurs augmentent toutefois (Tableau VIII.3.2).

**Tableau VIII.3.2.** Valeurs de  $k$  pour différents traitements sur l'empilement de référence.

Traitement	$k$
Référence	2.76±0.01
+ CMP	2.82±0.01
+ Etch	3.09±0.06
+ Etch +HF	3.16±0.08
Etch+glyco	3.11±0.06

L'augmentation pour la CMP est faible (+ 0,06), et la dispersion n'est pas modifiée. En effet, la CMP qui sert à enlever l'excès de cuivre et à planariser la surface est composée de trois étapes, chacune caractérisée par une suspension et un plateau de polissage plus ou moins agressif. Seul le dernier plateau est utilisé ici, puisque c'est celui qui est en contact avec le low- $k$  durant le procédé d'intégration. De façon cohérente avec les caractérisations physico-chimiques, les procédés de restauration sont efficaces sur les valeurs de constantes diélectriques des couches (Figure VIII.3.2), avec une action plus marquée pour le procédé R1.

**Figure VIII.3.2.** Valeurs de  $k$  pour les matériaux LDR3 *bulk* (bleu clair) et *capping* (bleu foncé), mesurées par COCOS sur des couches de low- $k$  endommagées par différents traitements, puis restaurées.

Les valeurs de  $k$ , qui sont dégradées fortement par le plasma de gravure (+ 100 %) pour ces échantillons totalement modifiés, sont clairement restaurées, avec une diminution de l'ordre de

50 % pour le procédé R1. Le procédé R2, n'utilisant pas de traitement UV, a une efficacité moindre, et la diminution de  $k$  est environ de 25%. Son efficacité semble limitée par l'accessibilité des précurseurs aux groupements silanol dans la profondeur de la couche.

#### **VIII.4. Bilan sur la restauration des matériaux**

Nous avons montré que les traitements de restauration utilisant l'irradiation par lumière UV restaurent efficacement les propriétés physico-chimiques et diélectriques des matériaux low- $k$  endommagés. Les groupements polaires silanol sont condensés par les UV et un dépôt fluoré en surface permet d'obtenir une énergie de surface très faible. En l'absence d'UV (traitement R2), la restauration est localisée en surface, puisque les grosses molécules utilisées ne diffusent pas dans le réseau poreux, et on mesure la présence de groupements silanol dans le reste de la couche.

Etant données les nombreuses interactions possibles entre les développements de différents procédés de fabrication, il est nécessaire de caractériser le comportement d'un dispositif réel. Plusieurs essais de démonstration des procédés de restauration ont été effectués durant cette thèse, mais les durées des transports provoquent le vieillissement de la couche de low- $k$  exposée à l'air. Ainsi les résultats ont été inexploitable du fait de fuites dans le diélectrique, probablement dues à la présence d'eau atmosphérique.



## Conclusions et perspectives

Durant cette thèse, nous avons étudié l'impact du procédé de fabrication des circuits intégrés sur un matériau diélectrique utilisé dans les interconnexions. Cette classe de matériaux low- $k$  poreux SiOCH est en développement depuis une dizaine d'années, afin d'obtenir simultanément une constante diélectrique basse et des propriétés mécaniques suffisantes. En effet, l'inclusion croissante de porosité permet de réduire  $k$ , mais fait simultanément chuter le module d'Young. La plupart des moyens de caractérisation physico-chimique utilisés avaient déjà été développés pour étudier la fabrication et l'endommagement des matériaux. Il s'agissait ici de mener une étude approfondie sur le nouveau matériau envisagé pour le nœud 28 nm à STMicroelectronics.

La spectrométrie de photoélectrons X (XPS) a été utilisée en regard de mesures d'angle de goutte avec plusieurs solvants, pour déterminer les propriétés de l'extrême surface (10 nm). Les résultats montrent que la surface du matériau, hydrophobe (basse énergie) et de composition SiOCH avant traitement, devient hydrophile (haute énergie) avec une composition enrichie en fluor et en azote. Ceci entraîne une reprise d'eau, néfaste aux propriétés diélectriques, lors de la remise à l'air de la salle blanche. La formation ultérieure de HF par réaction avec les composés fluorés est également possible. Les nettoyages par voie chimique ont peu d'effet sur l'énergie de surface, alors que le polissage mécano-chimique (CMP) rend elle aussi la surface hydrophile.

La spectroscopie infrarouge a ensuite permis d'étudier les liaisons chimiques présentes dans l'ensemble de la couche mince. Les résultats montrent que la principale modification consiste en une apparition de groupements silanol (Si-OH), qui remplacent les groupements Si-CH<sub>3</sub>. On n'observe pas de contribution de composés fluorés ni nitrurés, mais elles sont probablement masquées par les massifs d'absorption importants de la silice (différentes configurations des ponts siloxanes). Pour ces raisons, nous avons utilisé la spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS), qui alterne les séquences d'analyse de la surface et d'abrasion du matériau afin d'obtenir un profil en profondeur des modifications. Un gradient de modifications importantes est alors observable à la surface (20 nm), ainsi que des modifications plus légères et la présence de fluor et d'azote dans l'ensemble de la couche.

Les rayonnements UV sont absorbés en surface de façon exponentielle (équation (VI.3)), ce qui explique la localisation des dommages en surface. Nous concluons donc que les rayonnements UV émis durant les traitements de gravure plasma rompent les liaisons Si-C, les plus fragiles du matériau. D'autre part, les radicaux réactifs présents dans les plasmas diffusent dans la couche à une profondeur moyenne qui dépend du champ électrique appliqué dans le plasma, ce qui explique des réactions dans la profondeur de la couche.

Ces mécanismes étant connus, nous avons approfondi l'étude structurale par résonance magnétique nucléaire du solide. L'étude du <sup>1</sup>H, du <sup>13</sup>C et du <sup>29</sup>Si permet d'observer que la structure

de la matrice silicique n'est pas modifiée de façon radicale par la gravure plasma. Cette technique, pour laquelle nous avons développé une méthode d'analyse semi-quantitative, permet toutefois de conclure sur l'état de liaison entre les résidus fluorés et azotés et le matériau. Les mesures de corrélation hétéronucléaire montrent clairement que ces composés ne sont pas liés fortement à la matrice, ce qui explique leur diffusion sous l'effet de l'analyse et de l'abrasion en SIMS.

Une seconde partie de ce travail a porté sur la caractérisation de la porosité par ellipso-porosimétrie. Dans le but d'affiner les courbes de référence de type *t*-curve (épaisseur adsorbée =  $f(P/P_0)$ ), utilisées pour la détermination des distributions en taille des pores, nous avons effectué une modélisation numérique de plusieurs surfaces de silice fonctionnalisées. On montre que les isothermes d'adsorption obtenues dépendent quantitativement de l'affinité sonde-surface, et que la *t*-curve modèle de Harkins et Jura utilisée habituellement n'est pas suffisante pour exploiter les mesures d'EP. Nous avons proposé un modèle thermodynamique pour décrire cette couche adsorbée sur une surface plane, prenant en compte l'affinité et la portée des interactions moléculaires.

L'utilisation de ces *t*-curves modélisées pour l'exploitation des mesures EP permet d'obtenir des tailles de pores en tenant compte de la composition chimique de la surface des pores. Cette étude précise de la porosité permet de montrer que les tailles de pores augmentent, alors qu'on observe par réflectométrie de rayons X que le matériau est plus dense. Ceci est interprété comme l'effet de l'appauvrissement en groupements méthyle, remplacés par des groupements hydroxyles, plus petits. Les pores en surface sont remplis par les résidus de gravure et les espèces adsorbées, ce qui entraîne une augmentation de la masse volumique apparente. Cette méthode permet également de mettre en évidence l'effet complexe des chimies de nettoyage. Ainsi le HF dilué, connu pour attaquer les ponts Si-O-Si, présente une action de relaxation de la couche par un phénomène d'hydrolyse-condensation, et mène à une réduction de la taille des pores.

Enfin, cette méthode permet de réconcilier les mesures obtenues par annihilation de positrons, qui sont moins sensibles à la nature chimique de la surface, et les mesures d'EP. Ces résultats sont de plus en accord avec les données issues de la diffusion centrale de rayons X en incidence rasante (GISAXS). En effet, le GISAXS n'est que peu sensible à des tailles de pores de l'ordre du nanomètre. On observe toutefois l'augmentation des tailles de pores après plasma, et leur diminution après nettoyage par HF dilué.

Ainsi on peut conclure sur les questions de vitesses de diffusion, sondées par EP cinétique. Les molécules de toluène présentent une cinétique d'adsorption ralentie, qui semble due à un blocage des pores en surface de la couche par un dépôt de résidus de gravure. Le nettoyage par voie chimique avec l'acide fluorhydrique dissout efficacement cette couche, et une cinétique rapide est retrouvée. Une seconde hypothèse est que les molécules ont tendance à rester localisés dans une couche de surface où l'affinité avec le matériau est élevée, et à diffuser plus lentement dans le reste des pores. Finalement, l'action du HF réduit cet effet et permet de retrouver une adsorption rapide dans la couche ; l'affinité élevée avec le méthanol indique que la première hypothèse est la plus probable.

Dans un cadre plus général d'étude des matériaux poreux, nous avons mis en évidence la complémentarité de la modélisation à l'échelle moléculaire et de l'analyse expérimentale des matériaux à porosité nanométrique. Ces expériences numériques permettent de simuler le

comportement de surfaces modèles, puis de généraliser les résultats obtenus afin de prédire l'adsorption et le transport d'espèces en milieu confiné. L'interprétation des données expérimentales de porosimétrie basée sur l'adsorption de molécules de gaz est ainsi facilitée par la prise en compte des interactions sonde-surface. Ainsi, la caractérisation du volume poreux et des tailles de pores est améliorée par la modélisation des t-curves de référence, ces dernières révélant les variations de surface, et donc de volume sondé en fonction des molécules et des matériaux utilisés.

La poursuite des travaux de modélisation moléculaire devrait permettre d'approfondir notre compréhension des propriétés adsorbantes des matériaux microporeux. En effet, la modélisation des isothermes d'adsorption dans des pores de géométries simples et de taille plus réduite (micropores), puis dans des réseaux poreux plus complexes, pourrait permettre d'affiner la compréhension du comportement adsorbant des matériaux, lié à la taille et la fonctionnalisation des pores.

Dans le cadre de notre étude, nous avons montré que seule l'utilisation de techniques complémentaires permet d'obtenir une image précise des modifications des matériaux low- $k$  pendant leur intégration dans les circuits intégrés. En effet, à l'échelle nanométrique (couches minces), les techniques de caractérisation physico-chimiques sont souvent indirectes, et ne permettent pas de conclure avec certitude sur la variation des grandeurs mesurées. Nous avons également souligné l'intérêt de modélisation moléculaire pour le développement des techniques reposant sur l'adsorption de gaz. En effet, la modélisation permet d'obtenir des résultats difficilement accessibles expérimentalement, comme une surface dense correspondant à un matériau endommagé du fait de sa porosité.

Nous avons évalué grâce à ces techniques l'endommagement du matériau, puis l'efficacité de traitements de restauration, qui montrent des résultats encourageant sur les couches en pleine plaque. L'intérêt d'intégrer ces traitements dans le procédé de fabrication n'a pas pu être démontré, du fait de la durée des démonstrations. En effet, le vieillissement du matériau hydrophile exposé à l'air pendant les trajets entre les étapes d'endommagement et de restauration est trop élevé pour extraire des performances électriques de ces circuits. Toutefois, l'intérêt de la restauration augmente avec la diminution des dimensions des circuits, et ce procédé sera sans doute évalué sur un site unique pour le prochain nœud technologique.

Dans le futur, de nouveaux matériaux devraient être intégrés pour répondre aux problématiques de résistance au procédé d'intégration. L'introduction de groupements  $-CH_2-$  pontants plus résistants mécaniquement, par exemple, devrait permettre d'augmenter le taux de porosité pour des propriétés mécaniques égales, et donc de diminuer la constante diélectrique  $k$  (les matériaux à l'étude en fin de thèse ont des constantes :  $k \sim 2.4$ ).

Des matériaux dont la porosité est moins interconnectée (porosité organisée par exemple) devraient également limiter la diffusion d'espèces dans le matériau et réduire son endommagement lors des traitements de gravure. Des traitements de gravure à très basse température (170 à 200 K), encore en phase de développement [188, 190], pourraient également limiter l'endommagement des low- $k$ .

Les procédés de nettoyages pourraient également évoluer radicalement, avec l'utilisation de nettoyages « cryogéniques ». Ceux-ci reposent sur l'utilisation d'un flux d'azote liquide (froid) appliqué en surface des plaques en chauffant le substrat, afin de profiter de la contraction des

particules à nettoyer sous l'effet du froid, ce qui les détacherait facilement de la plaque. L'absence de solvants permettrait également de ne pas endommager le matériau low- $k$ , même hydrophile.

Finalement, de nombreuses pistes sont encore à explorer pour le développement des interconnexions pour les futures technologies de transistors (photonique, graphène), qui contribuerons à continuer d'augmenter les performances et la miniaturisation des circuits intégrés.

## Références

- [1] C. Gibson-Smith, "London Stock Exchange Group Annual Report," 2011.
- [2] C. C. Aggarwal, N. Ashish, and A. Sheth, *Managing and Mining Sensor Data*. Boston, MA: Springer US, 2013, pp. 383–428.
- [3] E. Zouganeli and I. E. Svinnet, "Connected objects and the Internet of things — A paradigm shift," in *2009 International Conference on Photonics in Switching*, 2009, pp. 1–4.
- [4] B. Penders, "Biotechnology: DIY biology.," *Nature*, vol. 472, no. 7342, p. 167, 2011.
- [5] M. Swan, "The Quantified Self: Fundamental Disruption in Big Data Science and Biological Discovery," *Big Data*, vol. 1, no. 2, pp. 85–99, Jun. 2013.
- [6] G. E. Moore, "Cramming more components onto integrated circuits," *Electronics*, no. 19 (April), pp. 114–117, 1965.
- [7] G. E. Moore, "Progress In Digital Integrated Electronics," *Tech. Dig. Int. Electron Devices Meet. IEEE*, vol. 20, pp. 11–13, 1975.
- [8] ITRS, "Executive Summary," 2013.
- [9] A. Kechichian, "Impact de l'environnement du diélectrique sur les performances du transistor pour les noeuds technologiques de 32 nm à 14 nm," thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie Paris, 2013.
- [10] L. L. Chapelon, H. Chaabouni, G. Imbert, P. Brun, M. Mellier, K. Hamioud, M. Vilnay, A. Farcy, and J. Torres, "Dense SiOC cap for damage-less ultra low k integration with direct CMP in C45 architecture and beyond," *Microelectron. Eng.*, vol. 85, no. 10, pp. 2098–2101, Oct. 2008.
- [11] K. Hamioud, V. Arnal, A. Farcy, V. Jousseau, A. Zenasni, B. Icard, J. Pradelles, S. Manakli, P. Brun, G. Imbert, C. Jayet, M. Assous, S. Maitrejean, D. Galpin, C. Monget, J. Guilan, S. Chhun, E. Richard, D. Barbier, and M. Haond, "32nm node BEOL integration with an extreme low-k porous SiOCH dielectric  $k=2.3$ ," *Microelectron. Eng.*, vol. 87, no. 3, pp. 316–320, Mar. 2010.
- [12] D. Kioussis, E. Ryan, and A. Madan, "Optimization of porous ultra low-k dielectrics ( $k \leq 2.55$ ) for 28nm generation," *IITC*, 2011.
- [13] D. Monroe and J. M. Hergenrother, "Challenges of gate-dielectric scaling, including the vertical replacement-gate MOSFET," in *AIP Conference Proceedings*, 2001, vol. 550, pp. 97–104.
- [14] G. Dubois and W. Volksen, "Low-k Materials: Recent Advances," in *Advanced Interconnects for ULSI Technology*, M. R. Baklanov, P. S. Ho, and E. Zschech, Eds. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2012.
- [15] R. Gras, F. Gaillard, D. Bouchu, A. Farcy, E. Petitprez, B. Icard, J. C. Le-Denmat, L. Pain, J. Bustos, P. H. Haumesser, P. Brun, G. Imbert, L. Clement, C. Borowiak, M. Rivoire, C. Euvrard, V. Arnal, S. Olivier, S. Moreau, M. Mellier, T. Chevolleau, G. Passemard, and J. Torres, "300 nm Multi Level Air Gap Integration for Edge Interconnect Technologies and Specific High Performance Applications," in *2008 International Interconnect Technology Conference*, 2008, pp. 196–198.
- [16] W. Volksen, R. D. Miller, and G. Dubois, "Low Dielectric Constant Materials," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 1, pp. 56–110, Jan. 2010.

- [17] K. Maex, M. R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S. H. Brongersma, and Z. S. Yanovitskaya, "Low dielectric constant materials for microelectronics," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 11, p. 8793, 2003.
- [18] M. R. Baklanov, K. P. Mogilnikov, and Q. T. Le, "Quantification of processing damage in porous low dielectric constant films," *Microelectron. Eng.*, vol. 83, no. 11–12, pp. 2287–2291, Nov. 2006.
- [19] M. Aimadeddine, "Intégration et caractérisation de diélectriques poreux à très basse permittivité pour les interconnexions des circuits cmos sub-45nm," thèse de doctorat STMicroelectronics, INPGrenoble, 2008.
- [20] M. R. Baklanov and K. Maex, "Porous low dielectric constant materials for microelectronics," *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 364, no. 1838, pp. 201–215, Jan. 2006.
- [21] K. Chan, K. Yim, and V. Nguyen, "Structural evolution of nano-porous ultra-low-k dielectrics under broadband UV curing," *Adv. Met. Conf. Proc.*, pp. 489–494, 2007.
- [22] A. A. Lubguban, J. A. Lubguban, M. T. Othman, R. V. Shende, S. Gangopadhyay, R. D. Miller, W. Volksen, and H.-C. Kim, "Supercritical CO<sub>2</sub>/co-solvent extraction of porogens and surfactant templates to obtain ultralow dielectric constant films," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 15, pp. 4733–4741, Jun. 2008.
- [23] W. Puyrenier, "Etude d'un matériau diélectrique poreux de type SiOCH. Effet des post-traitements plasma et de nettoyage et intégration.," thèse de doctorat Université Montpellier 2, 2007.
- [24] W. Puyrenier, V. Rouessac, L. Broussous, D. Rébiscoul, and A. Ayrat, "Effect of plasma treatments on a porous low-k material – Study of pore sealing," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 106, no. 1–3, pp. 40–48, 2007.
- [25] L. Broussous, W. Puyrenier, D. Rebiscoul, V. Rouessac, and A. Ayrat, "Porosity and structure evolution of a SiOCH low-k material during post-etch cleaning process," *Microelectron. Eng.*, vol. 84, no. 11, pp. 2600–2605, Nov. 2007.
- [26] Bouyssou, "Traitements plasmas post gravure pour l' intégration des matériaux SiOCH poreux dans les interconnexions en microélectronique," thèse de doctorat Université Joseph Fourier, 2009.
- [27] S. Zimmermann, N. Ahner, F. Blaschta, M. Schaller, H. Rülke, S. E. E. Schulz, and T. Gessner, "Analysis of the impact of different additives during etch processes of dense and porous low-k with OES and QMS," *Microelectron. Eng.*, vol. 87, no. 3, pp. 337–342, Mar. 2010.
- [28] M. Aimadeddine, V. Arnal, A. Farcy, C. Guedj, T. Chevolleau, N. Possémé, T. David, M. Assous, O. Louveau, F. Volpi, and J. Torres, "Impact of patterning and ashing on electrical properties and reliability of interconnects in a porous SiOCH ultra low-k dielectric material," *Microelectron. Eng.*, vol. 82, no. 3–4, pp. 341–347, Dec. 2005.
- [29] M.-S. Kuo and G. S. Oehrlein, "Surface and near-surface modifications of ultralow dielectric constant materials exposed to plasmas under sidewall-like conditions," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 28, no. 6, p. 1104, 2010.
- [30] M. Darnon, "Les Procédés par Plasmas Impliqués dans l' Intégration des Matériaux SiOCH Poreux pour les Interconnexions en Microélectronique," thèse de doctorat Université Joseph Fourier, 2007.
- [31] M. A. Goldman, D. B. Graves, G. A. Antonelli, S. P. Behera, and J. A. Kelber, "Oxygen radical and plasma damage of low-k organosilicate glass materials: Diffusion-controlled mechanism for carbon depletion," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, 01331, no. 1, p. 013311, 2009.
- [32] N. Posseme, R. Bouyssou, T. Chevolleau, T. David, V. Arnal, M. Darnon, P. Brun, C. Verove, and O. Joubert, "Residue growth on metallic hard mask after dielectric etching in fluorocarbon

- based plasmas. II. Solutions," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 29, no. 1, p. 011018, 2011.
- [33] H. Sinha, G. A. Antonelli, G. Jiang, Y. Nishi, and J. L. Shohet, "Effects of vacuum ultraviolet radiation on deposited and ultraviolet-cured low-k porous organosilicate glass," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 29, no. 3, p. 30602, 2011.
  - [34] H. Sinha, M. T. Nichols, A. Sehgal, M. Tomoyasu, N. M. Russell, G. A. Antonelli, Y. Nishi, and J. L. Shohet, "Effect of vacuum ultraviolet and ultraviolet irradiation on mobile charges in the bandgap of low-k-porous organosilicate dielectrics," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 29, no. 1, p. 10601, 2011.
  - [35] L. Broussous, O. Hinsinger, S. Favier, and P. Besson, "Post-etch cleaning chemistries evaluation for low-k - copper integration," *Solid State Phenom.*, vol. 92, pp. 263–266, 2003.
  - [36] D. M. Knotter, "Etching mechanism of vitreous silicon dioxide in HF-based solutions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 18, pp. 4345–4351, 2000.
  - [37] N. Inoue, F. Ito, H. Shobha, S. Gates, E. T. Ryan, K. Virwani, N. Klymko, A. Madan, L. Tai, E. Adams, S. Cohen, E. Liniger, C.-K. Hu, Y. Mignot, A. Grill, and T. Spooner, "UV cure impact on robust low-k with sub-nm pores and high carbon content for high performance Cu/low-k BEOL modules," in *2013 IEEE International Interconnect Technology Conference - IITC*, 2013, pp. 1–3.
  - [38] C. Pernel, J. Farkas, and D. Louis, "Copper in organic acid based cleaning solutions," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 24, no. 5, p. 2467, 2006.
  - [39] D. Rébiscoul, B. Puyrenier, L. Broussous, D. Louis, and G. Passemard, "Study of the post-etch cleaning compatibility with dense and porous ULK materials – characterization of the process impact," *Microelectron. Eng.*, vol. 83, no. 11–12, pp. 2319–2323, Nov. 2006.
  - [40] H. Chaabouni, "Etude de traitements de restauration et d'architectures alternatives pour l'intégration des matériaux diélectriques SiOCH poreux dans les interconnexions en microélectronique," thèse de doctorat Université Joseph Fournier, 2010.
  - [41] S. Gates, S. Papa Rao, V. Anandan, M. Krishnan, S. Cohen, Y. Ostrovski, N. Klymko, M. Chace, and D. Canaperi, "Effects of chemical mechanical polishing on a porous SiCOH dielectric," *Microelectron. Eng.*, vol. 91, pp. 82–88, Mar. 2012.
  - [42] C. Dubois, A. Sylvestre, H. Chaabouni, and A. Farcy, "Impact of the CMP process on the electrical properties of ultra low k porous SiOCH," *Microelectron. Eng.*, vol. 87, no. 3, pp. 333–336, Mar. 2010.
  - [43] C. Dubois, "Evaluation des performances isolantes de couches poreuses de SiOCH et de polymères destinés aux technologies d'intégration innovantes," thèse de doctorat G2Elab, Université de Grenoble, 2011.
  - [44] M. Fayolle, G. Passemard, O. Louveau, F. Fusalba, and J. Cluzel, "Challenges of back end of the line for sub 65 nm generation," *Microelectron. Eng.*, vol. 70, no. 2–4, pp. 255–266, Nov. 2003.
  - [45] T. Mourier, V. Jousseau, F. Fusalba, C. Lecornec, P. Maury, G. Passemard, P. H. Haumesser, S. Maitrejean, M. Cordeau, R. Pantel, F. Pierre, M. Fayolle, and H. Feldis, "Porous low k pore sealing process study for 65 nm and below technologies," in *Proceedings of the IEEE 2003 International Interconnect Technology Conference (Cat. No.03TH8695)*, pp. 245–247.
  - [46] T. Oszinda, M. Schaller, D. Fischer, C. Walsh, and S. E. Schulz, "Investigation of physical and chemical property changes of ultra low-κ SiOCH in aspect of cleaning and chemical repair processes," *Microelectron. Eng.*, vol. 87, no. 3, pp. 457–461, Mar. 2010.
  - [47] N. Posseme, T. Chevolleau, T. David, M. Darnon, J. P. P. Barnes, O. Louveau, C. Licitra, D. Jalabert, H. Feldis, M. Fayolle, and O. Joubert, "Efficiency of reducing and oxidizing ash plasmas in preventing metallic barrier diffusion into porous SiOCH," *Microelectron. Eng.*, vol. 85, no. 8, pp. 1842–1849, Aug. 2008.

- [48] A. M. Urbanowicz, K. Vanstreels, P. Verdonck, D. Shamiryan, S. De Gendt, and M. R. Baklanov, "Improving mechanical robustness of ultralow-k SiOCH plasma enhanced chemical vapor deposition glasses by controlled porogen decomposition prior to UV-hardening," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 10, p. 104122, 2010.
- [49] J. Shoeb and M. J. Kushner, "Mechanisms for sealing of porous low-k SiOCH by combined He and NH<sub>3</sub> plasma treatment," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 29, no. 5, p. 051305, 2011.
- [50] A. M. Urbanowicz, M. Cremel, K. Vanstreels, and D. Shamiryan, "Mechanism of k-value Reduction of PECVD Low-k Films Treated with He / H<sub>2</sub> Ash Plasma," in *PESM*, 2010, pp. 4–5.
- [51] M. R. Baklanov, J.-F. de Marneffe, D. Shamiryan, A. M. Urbanowicz, H. Shi, T. V. Rakhimova, H. Huang, and P. S. Ho, "Plasma processing of low-k dielectrics," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 4, p. 041101, 2013.
- [52] B. Lahlouh, J. A. Lubguban, G. Sivaraman, R. Gale, and S. Gangopadhyay, "Silylation Using a Supercritical Carbon Dioxide Medium to Repair Plasma-Damaged Porous Organosilicate Films," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 7 (12), no. 12, pp. G338–G341, 2004.
- [53] B. Gorman, R. Orozco-Teran, and Z. Zhang, "Rapid repair of plasma ash damage in low-k dielectrics using supercritical CO<sub>2</sub>," *J. Vac.*, pp. 1–12, 2004.
- [54] B. Xie and A. J. Muscat, "Silylation of porous methylsilsesquioxane films in supercritical carbon dioxide," *Microelectron. Eng.*, vol. 76, no. 1–4, pp. 52–59, Oct. 2004.
- [55] B. Xie, L. Choate, and A. J. Muscat, "Repair and capping of porous MSQ films using chlorosilanes and supercritical CO<sub>2</sub>," in *Microelectronic Engineering*, 2005, vol. 80, pp. 349–352.
- [56] B. Xie and A. J. Muscat, "The restoration of porous methylsilsesquioxane (p-MSQ) films using trimethylhalosilanes dissolved in supercritical carbon dioxide," *Microelectron. Eng.*, vol. 82, no. 3–4, pp. 434–440, Dec. 2005.
- [57] J. M. Jung, H. S. Kwon, W.-K. Lee, B.-C. Choi, H. G. Kim, and K. T. Lim, "Repair of plasma-damaged p-SiOCH dielectric films in supercritical CO<sub>2</sub>," *Microelectron. Eng.*, vol. 87, no. 9, pp. 1680–1684, Nov. 2010.
- [58] M. T. Othman, "Spectroscopic Ellipsometry Analysis of Nanoporous Low Dielectric Constant Films Processed via Supercritical CO<sub>2</sub> for Next-generation Microelectronic Devices," thèse de doctorat University of Missouri-Columbia, 2007.
- [59] H. Chaabouni, L. L. Chapelon, M. Aimadeddine, J. Vitiello, A. Farcy, R. Delsol, P. Brun, D. Fossati, V. Arnal, T. Chevolleau, O. Joubert, and J. Torres, "Sidewall restoration of porous ultra low-k dielectrics for sub-45nm technology nodes," *Microelectron. Eng.*, vol. 84, no. 11, pp. 2595–2599, Nov. 2007.
- [60] T. Oszinda, M. Schaller, and L. Gerlich, "Electrical property improvements of ultra low-k ILD using a silylation process feasible for process integration.," *IEEE*, vol. 1, pp. 1–3, 2011.
- [61] S. Nagano, K. Sakoda, S. Hasaka, and K. Kobayashi, "Internal Repair for Plasma Damaged Low-k Films by Methylating Chemical Vapor," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 5, pp. 1–22, May 2011.
- [62] J. Liu, W. Kim, J. Bao, H. Shi, W. Baek, and P. S. Ho, "Restoration and pore sealing of plasma damaged porous organosilicate low k dielectrics with phenyl containing agents," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 25, no. 3, p. 906, 2007.
- [63] T. Oszinda, "Characterization and chemical recovery of plasma damaged porous low-k SiOCH dielectric for the semiconductor industry," 2012.
- [64] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, and J. Rouquerol, "Texture des matériaux pulvérulents, dans Analyses de surface et de matériaux," in *Techniques de l'ingénieur*, E. T.I., Ed. 2003.



- [65] J. Rouquerol, G. Baron, R. Denoyel, H. Giesche, J. Groen, P. Klobes, P. Levitz, A. V Neimark, S. Rigby, R. Skudas, K. Sing, M. Thommes, and K. Unger, "Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 84, no. 1, pp. 107–136, 2012.
- [66] A. D. McNaught and A. Wilkinson, *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd Revise. Wiley-Blackwell, 2007.
- [67] K. S. W. Sing, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 57. pp. 603–619, 1985.
- [68] B. Coasne, "Adsorption et Condensation de Fluides Simples dans le Silicium Mésoporeux : Une Approche Expérimentale et par Simulation Monte Carlo," thèse de doctorat Université Paris VII, 2003.
- [69] A. Grosman and C. Ortega, "Influence of elastic deformation of porous materials in adsorption-desorption process: A thermodynamic approach," *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 8, pp. 1–12, Aug. 2008.
- [70] A. Ayril and V. Rouessac, *Techniques innovantes pour la caractérisation microstructurale de couches minces*. CNRS Editions Paris, 2006.
- [71] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [72] C. Licitra and F. Ferrieu, "Ellipsométrie UV appliquée aux high-k." 2009.
- [73] M. M. Dubinin, E. D. Zaverina, and L. V Radushkevich, "Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors," *Zhurnal Fiz. Khimii*, 1947.
- [74] M. M. Dubinin, "Physical adsorption of gases and vapors in micropores," *Prog. Surf. Membr. Sci. vol.*, vol. 9, pp. 1–70, 1975.
- [75] S. G. Chen and R. T. Yang, "Theoretical Basis for the Potential Theory Adsorption Isotherms. The Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov Equations," *Langmuir*, vol. 10, pp. 4244 – 4249, 1994.
- [76] J. Pires, M. L. Pinto, and J. M. Guil, "Heats of adsorption from the Dubinin-Astakhov model applied to the characterization of pillared interlayered clays (PILCs)," *Adsorption*, vol. 17, no. 2, pp. 287–292, Nov. 2010.
- [77] G. Horvath and K. Kawazoe, "Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon.," *J. Chem. Eng. Japan*, vol. 16, no. 6, pp. 470–475, 1983.
- [78] A. Saito and H. C. Foley, "Curvature and parametric sensitivity in models for adsorption in micropores," *AIChE J.*, vol. 37, no. 3, pp. 429–436, Mar. 1991.
- [79] A. Saito and H. C. Foley, "High-resolution nitrogen and argon adsorption on ZSM-5 zeolites: effects of cation exchange and ratio," *Microporous Mater.*, vol. 3, no. 4–5, pp. 543–556, Jan. 1995.
- [80] L. S. Cheng and Y. Ralph T, "Improved Horvath—Kawazoe equations including spherical pore models for calculating micropore size distribution," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 49, no. 16, pp. 2599–2609, Aug. 1994.
- [81] S. Lowell, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Springer, 2004, p. 347.
- [82] R. S. Mikhail, S. Brunauer, and E. . Bodor, "Investigations of a complete pore structure analysis," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 26, no. 1. pp. 54–61, 1968.
- [83] J. Hagymassy, S. Brunauer, and R. S. Mikhail, "Pore structure analysis by water vapor adsorption," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 29, no. 3, pp. 485–491, Mar. 1969.

- [84] J. H. de Boer, J. C. P. Broekhoff, B. G. Linsen, and A. L. Meijer, "Studies on pore systems in catalysts VIII. The adsorption of krypton and of nitrogen on graphitized carbon," *J. Catal.*, vol. 7, no. 2, pp. 485–491, Feb. 1967.
- [85] H. Naono, M. Hakuman, and K. Nakai, "Determination of Pore Size Distribution of Mesoporous and Macroporous Silicas by Means of Benzene-Desorption Isotherms," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 165, no. 2, pp. 532–535, Jul. 1994.
- [86] R. S. Mikhail, S. A. Selim, and F. Shebl, "Investigation on the t-curves of organic molecules as applied to porous solids," *Egypt. J. Chem.*, vol. 19, no. 3, pp. 405–415, 1976.
- [87] G. Linsen, *Physical and chemical aspects of adsorbents and catalyst*. Academic Press, 1970, p. 650.
- [88] S. Lowell and J. E. Shields, *Powder Surface Area and Porosity, Seconde édition*, Chapman and Hall, London, 1984.
- [89] F. Salah, B. Harzallah, and a. van der Lee, "Data reduction practice in X-ray reflectometry," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 40, no. 5, pp. 813–819, Sep. 2007.
- [90] A. van der Lee, F. Salah, and B. Harzallah, "A comparison of modern data analysis methods for X-ray and neutron specular reflectivity data," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 40, no. 5, pp. 820–833, Sep. 2007.
- [91] A. van der Lee, "Diffusion, diffraction, réflectométrie et fluorescence de rayons-X à la PAC," Montpellier, 2013.
- [92] C. L. Soles, H.-J. Lee, E. K. Lin, and W.-L. Wu, "Pore Characterization in Low-k Dielectric Films Using X-ray Reflectivity: X-ray Porosimetry," 2004.
- [93] V. Rouessac, A. van der Lee, F. Bosc, J. Durand, and A. Ayrat, "Three characterization techniques coupled with adsorption for studying the nanoporosity of supported films and membranes," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 111, no. 1–3, pp. 417–428, Apr. 2008.
- [94] D. Rébiscoul, L. Broussous, W. Puyrenier, V. Rouessac, A. Ayrat, and R. Cubitt, "Study of solvent penetration inside a porous low k material by neutron reflectometry – Influence of material surface modifications and of solvent properties," *Microelectron. Eng.*, vol. 85, no. 10, pp. 2089–2093, Oct. 2008.
- [95] M. Liu, "Pore characterization of ultralow-k dielectric thin films using positronium annihilation spectroscopy," thèse de doctorat University of Michigan, 2008.
- [96] R. Feynman, "The Theory of Positrons," *Physical Review*, vol. 76, pp. 749–759, 1949.
- [97] Y. C. Jean, P. E. Mallon, and D. M. Schrader, *Principles and Applications of Positron & Positronium Chemistry*. 2002, p. 406.
- [98] J.-N. Sun, D. W. Gidley, T. L. Dull, W. E. Frieze, A. F. Yee, E. T. Ryan, S. Lin, and J. Wetzel, "Probing diffusion barrier integrity on porous silica low-k thin films using positron annihilation lifetime spectroscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 9, p. 5138, 2001.
- [99] Y. Oka, A. Uedono, K. Goto, Y. Hirose, M. Matsuura, M. Fujisawa, and K. Asai, "Structure-Modification Model of Porogen-Based Porous SiOC Film with Ultraviolet Curing," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 5, p. 05EB06, May 2011.
- [100] A. Uedono, N. Inoue, and Y. Hayashi, "Damage characterization of low-k layers through Cu damascene process using monoenergetic positron beams," *Interconnect*, pp. 9–11, 2010.
- [101] R. Krause-Rehberg and H. S. Leipner, *Positron Annihilation in Semiconductors: Defect Studies*, Springer S. 1999, p. 383.
- [102] S. J. Tao, "Positronium Annihilation in Molecular Substances," *J. Chem. Phys.*, vol. 56, no. 11, p. 5499, 1972.
- [103] M. Eldrup, D. Lightbody, and J. N. Sherwood, "The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid," *Chem. Phys.*, vol. 63, no. 1–2, pp. 51–58, Dec. 1981.

- [104] D. W. Gidley, W. E. Frieze, T. L. Dull, J. N. Sun, and A. F. Yee, "Probing Pore Characteristics in Low-K Thin Films Using Positronium Annihilation Lifetime Spectroscopy," *MRS*, vol. 612, pp. 1–11, 2000.
- [105] M. Gomez, A. Nogales, M. C. Garcia-Gutierrez, and T. A. Ezquerro, Eds., *Applications of Synchrotron Light to Scattering and Diffraction in Materials and Life Sciences*, vol. 776. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [106] G. Renaud, R. Lazzari, and F. Leroy, "Probing surface and interface morphology with grazing incidence small angle X-ray scattering," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 64, pp. 255–380, 2009.
- [107] O. Fagart, "Mémoire de Diplôme de Recherche Technologique : Développement d'une méthode de mesures de porosité pour les échantillons de la microélectronique : la diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante," Grenoble, 2004.
- [108] S. S. Soni, G. Brotons, M. Bellour, T. Narayanan, and A. Gibaud, "Quantitative SAXS analysis of the P123/water/ethanol ternary phase diagram.," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 31, pp. 15157–65, Aug. 2006.
- [109] R. Bouyssou, M. El Kodadi, C. Licitra, T. Chevolleau, M. Besacier, N. Posseme, O. Joubert, and P. Schiavone, "Scatterometric porosimetry: A new characterization technique for porous material patterned structures," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 28, no. 4, p. L31, 2010.
- [110] C. Licitra, R. Bouyssou, M. El Kodadi, G. Haberfehlner, T. Chevolleau, J. Hazart, L. Virost, M. Besacier, P. Schiavone, and F. Bertin, "Application of scatterometric porosimetry to characterize porous ultra low-k patterned layers," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 9, pp. 2825–2829, Feb. 2011.
- [111] R. Hurand, "Caractérisation de structures de matériaux poreux à faible constante diélectrique par porosimétrie scatterométrique," thèse de doctorat Université de Grenoble, 2013.
- [112] R. M. Al-Assaad, "Physical characterization of nanoimprinted polymer nanostructures using visible light angular scatterometry," *J. Micro/Nanolithography, MEMS, MOEMS*, vol. 7, no. 1, p. 013008, Jan. 2008.
- [113] C. E. Shannon, "A Mathematical Theory of Communication," *Bell Syst. Tech. J.*, vol. 27, pp. 379–423, 1948.
- [114] D. H. Everett, *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, vol. 31, no. 4. Research Triangle Park, NC: IUPAC, 2009, p. 577.
- [115] W. A. Steele, *The interaction of gases with solid surfaces*, Pergamon P. 1974, p. 349.
- [116] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, and B. Roulet, *Physique Statistique*, Hermann. Paris, 1989.
- [117] M. Planck, "Ueber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum," *Ann. Phys.*, vol. 309, no. 3, pp. 553–563, 1901.
- [118] J. W. Gibbs, *Elementary principles in statistical mechanics developed with especial reference to the rational foundation of thermodynamics / by J. Willard Gibbs*. New York :: C. Scribner,, 1902.
- [119] W. J. Grandy, *Foundations of statistical mechanics*. Springer, 1987, p. 380.
- [120] W. Kohn, "Nobel Lecture: Electronic Structure of Matter – Wave Functions and Density Functionals," 1999.
- [121] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines," *J. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 6, p. 1087, 1953.
- [122] D. Frenkel and B. Smit, "Understanding molecular simulation: from algorithms to applications," *Acad. Press*, vol. New York, , 2002.

- [123] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Gunsteren, and J. Hermans, "Interaction Models for Water in Relation to Protein Hydration," in *Intermolecular Forces*, B. Pullman, Ed. Reidel, 1981, pp. 331–342.
- [124] J. J. de Pablo, J. M. Prausnitz, H. J. Strauch, and P. T. Cummings, "Molecular simulation of water along the liquid–vapor coexistence curve from 25 °C to the critical point," *J. Chem. Phys.*, vol. 93, no. 10, p. 7355, 1990.
- [125] T. Schnabel, A. Srivastava, J. Vrabec, and H. Hasse, "Hydrogen Bonding of Methanol in Supercritical CO<sub>2</sub>: Comparison between <sup>1</sup>H NMR Spectroscopic Data and Molecular Simulation Results," *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 33, pp. 9871–9878, 2007.
- [126] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tirado-rives, "Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, pp. 11225–11236, 1996.
- [127] R. Q. Snurr, A. T. Bell, and D. N. Theodorou, "Carlo Simulations with Biased Insertions L - m," pp. 13742–13752, 1993.
- [128] H. A. Lorentz, "Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der kinetischen Theorie der Gase," *Ann. Phys.*, vol. 248, no. 1, pp. 127–136, 1881.
- [129] D. Berthelot, "Sur le mélange des gaz," *Comptes rendus l'Académie des Sci.*, 1889.
- [130] S. Eslava, F. Iacopi, M. R. Baklanov, C. E. a Kirschhock, K. Maex, and J. a Martens, "Ultraviolet-assisted curing of polycrystalline pure-silica zeolites: hydrophobization, functionalization, and cross-linking of grains," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 30, pp. 9288–9, Aug. 2007.
- [131] C. Esnouf, *Caractérisation microstructurale des matériaux : Analyse par les rayonnements X et électronique*. 2011, p. 579 pages.
- [132] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, Feb. 1938.
- [133] Y. I. Frenkel, *Kinetic theory of liquids*, Clarendon . Oxford, 1946.
- [134] G. Halsey, "Physical Adsorption on Non-Uniform Surfaces," *J. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 10, p. 931, 1948.
- [135] T. L. Hill, "Theory of Physical Adsorption," *Adv. Catal.*, vol. 4, pp. 211–258, 1952.
- [136] F. Rouessac and A. Rouessac, *Chemical Analysis, Modern Instrumentation Methods and Techniques*, 2nd ed., Wiley-Blac. 2007.
- [137] K. Nakanishi and P. H. Solomon, *Infrared absorption spectroscopy 2nd ed.*, Holden-Day. Oakland, 1977.
- [138] T. Oszinda, V. Beyer, M. Schaller, D. Fischer, C. Bartsch, and S. E. Schulz, "Improved characterization of Fourier transform infrared spectra analysis for post-etched ultra-low-κ SiOCH dielectric using chemometric methods," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 27, no. 1, p. 521, 2009.
- [139] N. Rochat, M. Olivier, A. Chabli, F. Conne, and G. Lefeuvre, "Multiple internal reflection infrared spectroscopy using two-prism coupling geometry : A convenient way for quantitative study of organic contamination on silicon wafers," *J. Appl. Phys.*, no. 14 (77), pp. 2249–2251, 2000.
- [140] M. Olivier, N. Rochat, a. Chabli, G. Lefeuvre, and F. Conne, "Multiple internal reflection spectroscopy: a sensitive non-destructive probe for interfaces and nanometric layers," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 4, no. 1–3, pp. 15–18, Feb. 2001.
- [141] M. Milosevic, "Internal Reflection and ATR Spectroscopy," *Appl. Spectrosc. Rev.*, vol. 39, pp. 365–384, 2004.

- [142] A. Grill and D. a. Neumayer, "Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 10, p. 6697, 2003.
- [143] S. Hediger, B. H. Meier, and R. R. Ernst, "Adiabatic passage Hartmann-Hahn cross polarization in NMR under magic angle sample spinning," *Chemical Physics Letters*, vol. 240. pp. 449–456, 1995.
- [144] D. R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, 2003-2004," *Handb. Chem. Phys.*, vol. 53, p. 2616, 2003.
- [145] O. Gourhant, G. Gerbaud, A. Zenasni, L. Favennec, P. Gonon, and V. Jousseume, "Crosslinking of porous SiOCH films involving Si–O–C bonds: Impact of deposition and curing," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 12, p. 124105, 2010.
- [146] A. J. Vega, "Heteronuclear chemical-shift correlations of silanol groups studied by two-dimensional cross-polarization magic angle spinning NMR," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 110, pp. 1049–1054, 1988.
- [147] A. Bielecki, A. C. Kolbert, and M. H. Levitt, "Frequency-switched pulse sequences: Homonuclear decoupling and dilute spin NMR in solids," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 155, no. 4–5, pp. 341–346, Mar. 1989.
- [148] A. Bielecki, A. C. Kolbert, H. J. M. De Groot, R. G. Griffin, and M. H. Levitt, *Advances in Magnetic Resonance*, vol. 14. Elsevier, 1990, pp. 111–124.
- [149] J. De Baerdemaeker and C. Dauwe, "Development and application of the Ghent pulsed positron beam," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 194, no. 1–4, pp. 52–55, Jun. 2002.
- [150] M. Yitzhak, *The Properties of Solvents*, vol. 4., England: J. 1999.
- [151] V. Jousseume, G. Rolland, D. Babonneau, and J.-P. Simon, "Structural study of nanoporous ultra low-k dielectrics using complementary techniques: Ellipsometric porosimetry, X-ray reflectivity and grazing incidence small-angle X-ray scattering," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 2, pp. 473–479, Nov. 2007.
- [152] M. Maret, F. Liscio, D. Makarov, J.-P. Simon, Y. Gauthier, and M. Albrecht, "Morphology of epitaxial magnetic alloy nanostructures grown on WSe<sub>2</sub> (0001) studied by grazing-incidence small-angle X-ray scattering," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, no. 6, pp. 1173–1181, Oct. 2011.
- [153] W. Smith, T. Forester, and I. T. Todorov, *The DL\_POLY Classic User Manual, Version 1.0.*, STFC Dares. 2010.
- [154] A. Carré, J. Horbach, S. Ispas, and W. Kob, "New fitting scheme to obtain effective potential from Car-Parrinello molecular-dynamics simulations: Application to silica," *EPL (Europhysics Lett.)*, vol. 82, no. 1, p. 17001, Apr. 2008.
- [155] J. L. Halary, F. Laupretre, and L. Monnerie, *Polymer Materials: Macroscopic Properties and Molecular Interpretations (Google eBook)*. John Wiley & Sons, 2011, p. 432.
- [156] D. Nicholson and N. G. Parsonage, *Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption*, Academic P. London, 1982.
- [157] C. Belgardt, H. Graaf, T. Baumgärtel, and C. von Borczyskowski, "Self-assembled monolayers on silicon oxide," *Phys. status solidi*, vol. 7, no. 2, pp. 227–231, Feb. 2010.
- [158] L. Favennec, V. Jousseume, G. Gerbaud, A. Zenasni, and G. Passemard, "Ultralow k using a plasma enhanced chemical vapor deposition porogen approach: Matrix structure and porogen loading influences," *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 6, p. 64107, 2007.
- [159] D. R. Anderson, "Infrared, Raman and Ultraviolet Spectroscopy," in *Analysis of Silicones*, Wiley-Inte., A. Lee Smith, Ed. New York, 1974.
- [160] G. Gerbaud, S. Hediger, M. Bardet, L. Favennec, A. Zenasni, J. Beynet, O. Gourhant, and V. Jousseume, "Spin-coated and PECVD low dielectric constant porous organosilicate films

- studied by 1D and 2D solid-state NMR," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 42, p. 9729, Nov. 2009.
- [161] C. Strohmamm, B. C. Abele, K. Lehmen, and D. Schildbach, "A highly diastereomerically enriched, silyl-substituted alkyl lithium, configurationally stable at room temperature," *Angew Chem Int Ed Engl*, vol. 44, no. 20, pp. 3136–3139, 2005.
  - [162] Y. Hayashi, H. Ohtake, J. Kawahara, M. Tada, S. Saito, N. Inoue, F. Ito, M. Tagami, M. Ueki, N. Furutake, T. Takeuchi, H. Yamamoto, and M. Abe, "Comprehensive Chemistry Designs in Porous SiOCH Film Stacks and Plasma Etching Gases for Damageless Cu Interconnects in Advanced ULSI Devices," *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, vol. 21, no. 3, pp. 469–480, 2008.
  - [163] P.-Y. Mabboux and K. K. Gleason, "Chemical Bonding Structure of Low Dielectric Constant Si:O:C:H Films Characterized by Solid-State NMR," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 1, p. F7, 2005.
  - [164] R. Scarazzini, M. Lépinay, L. Broussous, J. P. Barnes, M. Veillerot, and V. Jousseau, "ToF-SIMS spectra multivariate analyses for the chemical characterization of microelectronic low-k materials," *Surf. Interface Anal.*, p. n/a–n/a, Apr. 2014.
  - [165] Y. Maréchal, "The molecular structure of liquid water delivered by absorption spectroscopy in the whole IR region completed with thermodynamics data," *J. Mol. Struct.*, vol. 1004, no. 1–3, pp. 146–155, Oct. 2011.
  - [166] T. Takamura, H. Yoshida, and K. Inazuka, "Infrared characteristic bands of highly dispersed silica," *Kolloid-Zeitschrift Zeitschrift für Polym.*, vol. 195, no. 1, pp. 12–16, Mar. 1964.
  - [167] T. Oszinda, M. Schaller, and S. E. Schulz, "Chemical Repair of Plasma Damaged Porous Ultra Low- $\kappa$  SiOCH Film Using a Vapor Phase Process," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 12, p. H1140, 2010.
  - [168] B. Grünberg, T. Emmler, E. Gedat, I. Shenderovich, G. H. Findenegg, H.-H. Limbach, and G. Buntkowsky, "Hydrogen bonding of water confined in mesoporous silica MCM-41 and SBA-15 studied by  $^1\text{H}$  solid-state NMR," *Chemistry*, vol. 10, pp. 5689–5696, 2004.
  - [169] Q. T. Le, M. R. Baklanov, E. Kesters, A. Azioune, H. Struyf, W. Boullart, J.-J. Pireaux, and S. Vanhaelemeersch, "Removal of Plasma-Modified Low-k Layer Using Dilute HF: Influence of Concentration," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 8, no. 7, p. F21, 2005.
  - [170] H. Sinha, A. Sehgal, H. Ren, M. T. Nichols, M. Tomoyasu, N. M. Russell, Y. Nishi, and J. L. Shohet, "Effect of the dielectric–substrate interface on charge accumulation from vacuum ultraviolet irradiation of low-k porous organosilicate dielectrics," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 16, pp. 5464–5466, Jun. 2011.
  - [171] J. L. Lauer, H. Sinha, M. T. Nichols, G. A. Antonelli, Y. Nishi, and J. L. Shohet, "Charge Trapping within UV and Vacuum UV Irradiated Low-k Porous Organosilicate Dielectrics," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 8, p. G177, 2010.
  - [172] S. Takahara, M. Nakano, S. Kittaka, Y. Kuroda, T. Mori, H. Hamano, and T. Yamaguchi, "Neutron scattering study on dynamics of water molecules in MCM-41," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, pp. 5814–5819, 1999.
  - [173] S. Acosta, A. Ayrál, C. Guizard, C. Lecornec, G. Passemard, and M. Moussavi, "Sol-Gel Derived Silica Layers for Low-  $\kappa$  Dielectrics Applications," *MRS Proc.*, vol. 612, p. D5.26.1, Mar. 2000.
  - [174] R. J.-M. Pellenq and D. Nicholson, "Intermolecular Potential Function for the Physical Adsorption of Rare Gases in Silicalite," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 50, pp. 13339–13349, Dec. 1994.
  - [175] P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, A. V Neimark, M. M. L. Ribeiro Carrott, P. a Russo, and P. J. Carrott, "Characterization of Micro-Mesoporous Materials from Nitrogen and Toluene Adsorption: Experiment and Modeling," *Langmuir*, vol. 22, no. 2, pp. 513–516, Jan. 2006.

- [176] P. A. Russo, M. M. L. R. Carrott, and P. J. M. Carrott, "Hydrocarbons adsorption on templated mesoporous materials: effect of the pore size, geometry and surface chemistry," *New J. Chem.*, vol. 35, no. 2, p. 407, 2011.
- [177] B. Coasne, "The startling poroelastic behaviour of vitreous silica," *Submitted*, 2014.
- [178] D. M. Fleetwood, S. A. Francis, A. Dasgupta, X. Zhou, R. Schrimpf, M. R. Shaneyfelt, and J. R. Schwank, "Moisture Effects on the 1/F Noise Of Mos Devices," in *ECS Transactions*, 2009, pp. 363–377.
- [179] M. M. L. R. Carrott, A. J. E. Candeias, and P. J. M. Carrott, "Adsorption of nitrogen , neopentane , n -hexane , benzene and methanol for the evaluation of pore sizes in silica grades of MCM-41," vol. 47, pp. 323–337, 2001.
- [180] L.-C. Lin, A. H. Berger, R. L. Martin, J. Kim, J. A. Swisher, K. Jariwala, C. H. Rycroft, A. S. Bhowm, M. W. Deem, M. Haranczyk, and B. Smit, "In silico screening of carbon-capture materials.," *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 7, pp. 633–41, Jul. 2012.
- [181] A. Auroux, *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis*. Springer, 2013, p. 577.
- [182] P. G. de Gennes, "Wetting: statics and dynamics," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 57, no. 3, 1985.
- [183] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, and E. Rolley, "Wetting and spreading," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, no. 2, pp. 739–805, May 2009.
- [184] B. Derjaguin, "A theory of capillary condensation in the pores of sorbents and of other capillary phenomena taking into account the disjoining action of polymolecular liquid films," *Prog. Surf. Sci.*, vol. 40, no. 1–4, pp. 46–61, May 1992.
- [185] T. L. Hill, "Theory of Multimolecular Adsorption from a Mixture of Gases," *J. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 4, p. 268, Oct. 1946.
- [186] B. Coasne, A. Grosman, C. Ortega, and R. J. M. Pellenq, "Physisorption in Nanopores of various Sizes and Shapes: A Grand Canonical Monte Carlo Simulation Study," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 144, p. 35, 2002.
- [187] F. Celestini, "Capillary condensation within nanopores of various geometries," *Phys. Lett. A*, vol. 228, no. 1–2, pp. 84–90, Mar. 1997.
- [188] A. Lecloux and J. P. Pirard, "The importance of standard isotherms in the analysis of adsorption isotherms for determining the porous texture of solids," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 70, no. 2, pp. 265–281, Jun. 1979.
- [189] C. J. van Oss, *Interfacial Forces in Aqueous Media, Second Edition*, CRC Press. 2006.
- [190] C. J. Brinker, "Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 100, no. 1–3, pp. 31–50, 1988.
- [191] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, and K. K. Unger, "Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 66, no. 8, Jan. 1994.
- [192] C. Licitra, R. Bouyssou, T. Chevolleau, and F. Bertin, "Multi-solvent ellipsometric porosimetry analysis of plasma-treated porous SiOCH films," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 18, pp. 5140–5145, Jul. 2010.
- [193] P. Kowalczyk, A. Ciach, and A. V Neimark, "Adsorption-induced deformation of microporous carbons: pore size distribution effect.," *Langmuir*, vol. 24, no. 13, pp. 6603–8, Jun. 2008.
- [194] V. Jousseume, O. Gourhant, A. Zenasni, M. Maret, and J.-P. Simon, "Grazing incidence small angle x-ray scattering study of the structure of nanoporous ultralow-k dielectrics prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 2, p. 022901, 2009.

- [195] C. He, T. Oka, Y. Kobayashi, N. Oshima, T. Ohdaira, A. Kinomura, and R. Suzuki, "Positronium annihilation and pore surface chemistry in mesoporous silica films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 2, p. 024102, 2007.
- [196] P. Verdonck, M. Aresti, A. Ferchichi, E. Van Besien, B. Stafford, C. Trompoukis, D. De Roest, and M. Baklanov, "The influence of N containing plasmas on low-k films," *Microelectron. Eng.*, vol. 88, no. 5, pp. 627–630, May 2011.
- [197] H. Yang, "Stability of Si-O-F low-K dielectrics: Attack by water molecules as function of near-neighbor Si-F bonding arrangements," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 16, no. 3, p. 1525, 1998.
- [198] D. G. Shamiryan, M. R. Baklanov, S. Vanhaelemeersch, and K. Maex, "Controllable Change of Porosity of 3-Methylsilane Low-k Dielectric Film," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 4 (1), no. 1, pp. F3–F5, 2001.
- [199] D. G. Shamiryan, M. R. Baklanov, G. Vereecke, S. Vanhaelemeersch, and K. Maex, "Modification of low-k SiCOH film porosity by a HF solution," *Solid State Phenom.*, vol. 76–77, pp. 135–138, 2001.
- [200] D. Bamford, G. Dlubek, G. Dommet, S. Höring, T. Lüpke, D. Kilburn, and M. A. Alam, "Positron/positronium annihilation as a probe for chemical environments of free volume holes in fluoropolymers," *Polymer (Guildf.)*, vol. 47, no. 10, pp. 3486–3493, 2006.
- [201] M. Lépinay, N. Djourelou, H. Marinov, L. Broussous, K. Courouble, C. Licitra, F. Bertin, V. Rouessac, and A. Ayral, "Depth-resolved impact of integration process on porosity and solvent diffusion in a SiOCH low-k material," *J. Porous Mater.*, vol. 21, no. 4, pp. 475–484, Mar. 2014.
- [202] F. Iacopi, S. Stauss, K. Terashima, and M. R. Baklanov, "Cryogenic approaches to low-damage patterning of porous low-k films," in *PESM 2012 Proceedings*, 2012.
- [203] L. Zhang, R. Ljzouli, P. Lefaucheux, T. Tillocher, R. Dussart, Y. A. Mankelevich, J.-F. de Marneffe, S. de Gendt, and M. R. Baklanov, "Damage Free Cryogenic Etching of a Porous Organosilica Ultralow-k Film," *ECS Solid State Lett.*, vol. 2, no. 2, pp. N5–N7, Nov. 2012.
- [204] H. Yang and G. Lucovsky, "Stability of Si-O-F low-K dielectrics: Attack by water molecules as function of near-neighbor Si-F bonding arrangements," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 16, no. 3, p. 1525, May 1998.
- [205] F. Iacopi, S. Stauss, K. Terashima, and M. R. Baklanov, "Cryogenic approaches to low-damage patterning of porous low-k films," in *PESM 2012 Proceedings*, 2012.
- [206] D. K. Owens and R. C. Wendt, "Estimation of the Surface Free Energy of Polymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 13, pp. 1740–1747, 1969.
- [207] M. Bouteau, "Propriétés de mouillage de surfaces chimiquement hétérogènes," thèse de doctorat Université de Cergy-Pontoise, 2007.
- [208] E. Vinogradova, E. Osei-Yiadom, C. E. Smith, D. W. Mueller, and R. F. Reidy, "Effects of plasmas on porous low dielectric constant CVD SiOCH films," *Microelectron. Eng.*, vol. 86, no. 2, pp. 176–180, Feb. 2009.



## Annexes

### Annexe 1. Expériences RMN CPMAS semi-quantitatives

Pour considérer des expériences de CPMAS quantitatives, il est nécessaire d'enregistrer un certain nombre d'expériences avec des temps de polarisation croisée  $\tau_{CP}$  différents, et ajuster l'intensité du signal des pics  $A$ , selon l'équation phénoménologique suivante :

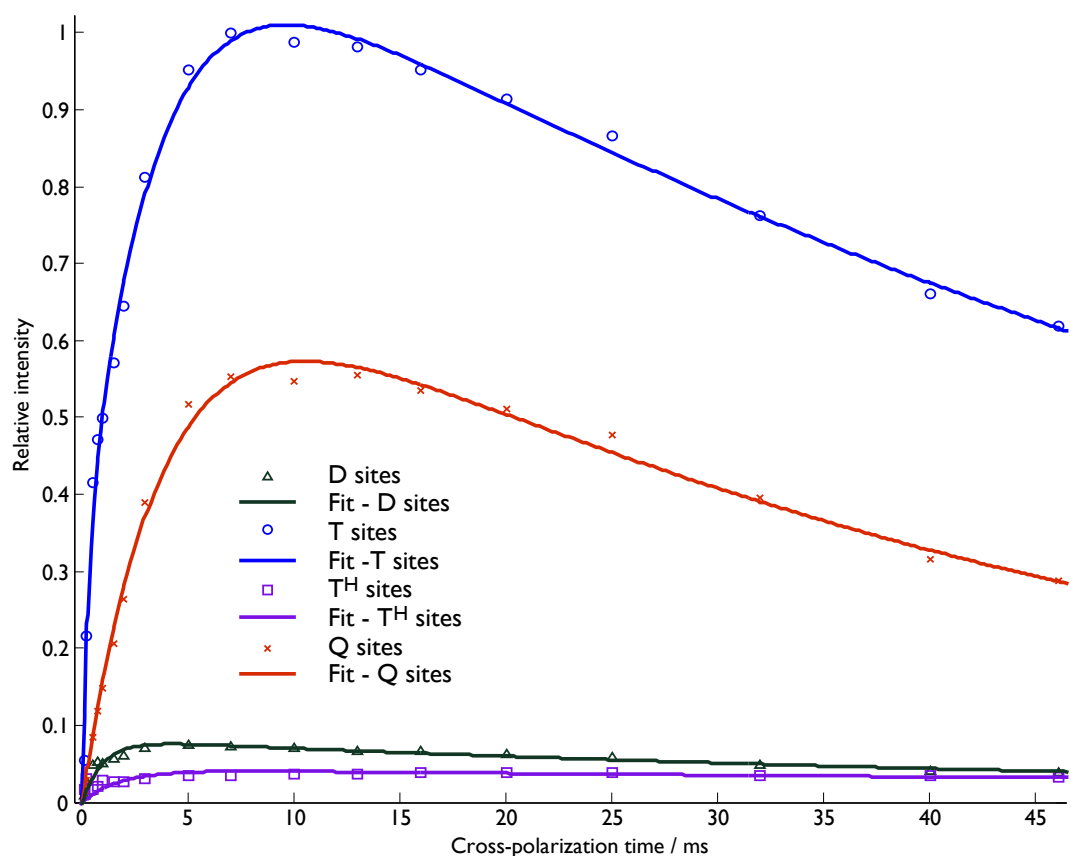
$$A(\tau_{CP}) = A_0 \frac{\left[ e^{(-\tau_{CP}/T_{1\rho})} - e^{(-\tau_{CP}/T_{IS})} \right]}{1 - (T_{IS}/T_{1\rho})} \quad (A1.1)$$

où  $T_{1\rho}$  est la constante de temps relative à la décroissance du signal pendant les impulsions de verrouillage de spin de la polarisation croisée,  $T_{IS}$  est la constante de temps relative à l'accumulation de la magnétisation et  $A_0$  est l'intensité maximale en l'absence de relaxation.

Une information quantitative peut ensuite être obtenue en utilisant cette Équation A1.1. Si le système étudié contient de nombreux spins  $I$  et  $S$ , tous les spins  $S$  peuvent recevoir la magnétisation des spins  $I$ , et le régime d'accumulation rapide de CP est présent ( $T_{1\rho} > T_{IS}$ ). C'est le cas pour les matériaux low- $k$  étudiés ici par RMN CPMAS  $\{^1\text{H}\}\text{-}^{29}\text{Si}$ . Plutôt que de déconvoluer des pics qui se recouvrent dans le spectre en deux composantes, un ajustement a été obtenu pour l'intensité de la convolution des pics en fonction de  $\tau_{CP}$  (Figures A1.1 et A2.2). Cet ajustement a été fait par l'Équation A1.2, qui est une combinaison linéaire de l'Équation A1.1 :

$$A(\tau_{CP}) = A_0^1 \frac{\left[ e^{(-\tau_{CP}/T_{1\rho}^1)} - e^{(-\tau_{CP}/T_{IS}^1)} \right]}{1 - (T_{IS}^1/T_{1\rho}^1)} + A_0^2 \frac{\left[ e^{(-\tau_{CP}/T_{1\rho}^2)} - e^{(-\tau_{CP}/T_{IS}^2)} \right]}{1 - (T_{IS}^2/T_{1\rho}^2)} \quad (A1.2)$$

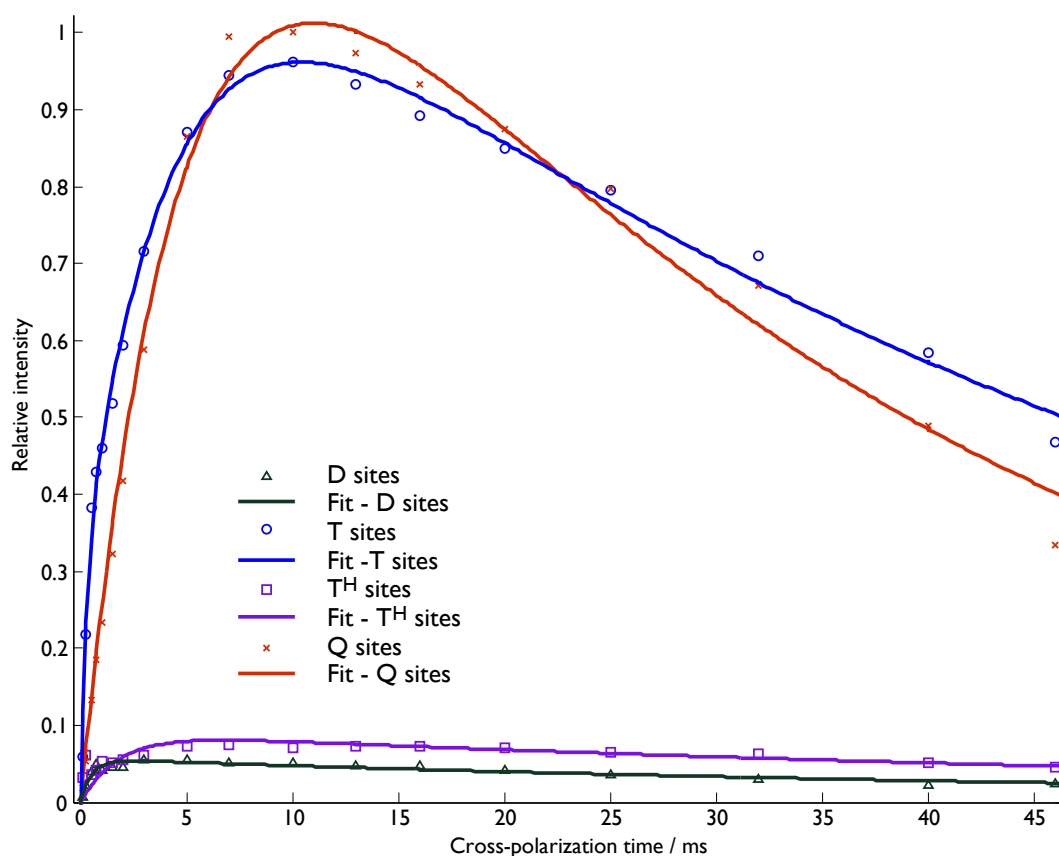
L'intensité relative de chaque pic, incluant les pics convolués, peuvent alors être obtenues (Tableau A1.1 et tableau A1.2) pour les données de RMN du  $^{29}\text{Si}$ . Puisque l'intensité du pic DH à  $\delta\{^{29}\text{Si}\} = -34$  ppm est très faible, l'intensité totale des sites D a été analysées et ajustée comme une seule expression (Équation A1.1). Il est à noter que l'utilisation de l'Équation A1.2 donne une erreur plus élevée, comparativement à l'Équation A1.1 pour ajuster un pic. Cependant, cette augmentation de l'erreur est moins élevée ici que l'erreur résultant d'une déconvolution des pics pour chaque spectre. L'erreur résultant de l'ajustement par l'Équation A1.2 a été estimée à 22%, alors que celle résultant de l'ajustement par l'Équation A1.1 a été estimée à 9%.



**Figure A1.1.** Intensité relative des pics (points) pour les environnements D (-10 à -40 ppm), T (-50 à -75 ppm),  $T^H$  (-85 ppm) et Q (-95 à -115 ppm), pour le matériau low- $k$  de référence, en fonction du temps de polarisation croisée et les ajustements (lignes) par l'Équation A1.1 (pour les sites D et  $T^H$ ), et par l'Équation A1.2 (pour les sites T et Q).

**Tableau A1.1** Intensités relatives  $A_0$  (unités arbitraires) pour différents environnements du silicium, extraits des ajustements par les expressions phénoménologiques données par l'Équation A1.1 (pour les sites D et  $T^H$ ), et par l'Équation A1.2 (pour les sites T et Q), pour l'échantillon de référence.

Site	D	$T^2$	$T^3$	$T^H$	$Q^3$	$Q^4$
$A_0$	$0.081 \pm 0.007$	$0.30 \pm 0.07$	$0.88 \pm 0.19$	$0.043 \pm 0.004$	$0.13 \pm 0.03$	$0.59 \pm 0.13$



**Figure A1.2.** Intensité relative des pics (points) pour les environnements D (-10 à -40 ppm), T (-50 à -75 ppm),  $T^H$  (-85 ppm) et Q (-95 à -115 ppm), pour le matériau low- $k$  endommagé par plasma, en fonction du temps de polarisation croisée et les ajustements (lignes) par l'Équation A1.1 (pour les sites D et  $T^H$ ), et par l'Équation A1.2 (pour les sites T et Q).

**Tableau A1.2.** Intensités relatives  $A_0$  (unités arbitraires) pour différents environnements du silicium, extraits des ajustements par les expressions phénoménologiques données par l'Équation A1.1 (pour les sites D et  $T^H$ ), et par l'Équation A1.2 (pour les sites T et Q), pour l'échantillon endommagé par plasma.

Site	D	$T^2$	$T^3$	$T^H$	$Q^3$	$Q^4$
$A_0$	$0.056 \pm 0.005$	$0.30 \pm 0.06$	$0.93 \pm 0.20$	$0.089 \pm 0.008$	$0.53 \pm 0.12$	$0.90 \pm 0.20$

## Annexe 2. Potentiels d'interaction utilisés en modélisation moléculaire.

Les valeurs des charges partielles et des potentiels de Lennard-Jones tirées de la littérature sont récapitulées dans les tableaux ci-dessous pour les surfaces (Tableau A2.1) et les gaz (Tableau A2.2.).

**Tableau A2.1.** Paramètres des potentiels d'interaction utilisés pour les surfaces considérées dans ce travail.

	Sites	Potentiel Coulombien $q$ (unité électronique)	Potentiel de Lennard-Jones $\epsilon$ (K)	$\sigma$ (Å)
Surface hydroxylée	H (surface)	0.6	7.654	2.846
	O (surface)	-1.2	78.021	3.154
	Si	2.4	64.178	3.795
	O (mur)	-1.2	78.021	3.154
Surface méthylée	Si	2.4	64.178	3.795
	O (SiOSi)	-1.2	78.021	3.154
	O (OH)	-1.2	78.021	3.154
	H (OH)	0.6	7.654	2.846
	Si (SiCH <sub>3</sub> )	1.82	64.178	3.795
	C (SiCH <sub>3</sub> )	-0.32	33.212218	3.5
	H (SiCH <sub>3</sub> )	0.1	15.096682	2.5
	Si ((SiCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	1.24	64.178	3.795
	C ((SiCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	-0.32	33.212218	3.5
	H ((SiCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	0.1	15.096682	2.5
	Si ((SiCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	0.66	64.178	3.795
	C((SiCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	-0.32	33.212218	3.5
	H((SiCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	0.1	15.096682	2.5
Surface trifluoro-méthylée	Si	2.4	64.178	3.795
	O (SiOSi)	-1.2	78.021	3.154
	O (OH)	-1.2	78.021	3.154
	H(OH)	0.6	7.654	2.846
	Si (SiCF <sub>3</sub> )	1.92	64.178	3.795
	C (SiCF <sub>3</sub> )	0.6	9.9610195	3.15
	F (SiCF <sub>3</sub> )	-0.24	7.9993649	2.655
	Si ((SiCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	1.44	64.178	3.795
	C ((SiCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	0.6	9.9610195	3.15
	F ((SiCF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	-0.24	7.9993649	2.655
	Si ((SiCF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	0.96	64.178	3.795
	C ((SiCF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	0.6	9.9610195	3.15
	F ((SiCF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	-0.24	7.9993649	2.655

**Tableau A2.2.** Paramètres des potentiels d'interaction utilisés pour les molécules utilisées comme adsorbats dans ce travail.

	Potentiel Coulombien	Potentiels de Lennard- Jones		Coordonnées spatiales (au 1 <sup>er</sup> pas GCMC)		
	$q$ (unité électronique)	$\epsilon$ (K)	$\sigma$ (Å)	x	y	z
Eau [132, 133]						
H1	0.41	7.654	2.846	-1	0	30
O	-0.82	77.9995	3.167	0	0	30
H2	0.41	7.654	2.846	0.33	0.94282	30
Méthanol [125]						
CH3	0.24746	120.592	3.7543	-1.4246	0	30
O	-0.67874	87.879	3.03	0	0	30
H	0.43128	7.654	2.846	0.3003	0.8961	30
Toluène [135, 136]						
C1(C-H1)	-0.115	35.2256	3.55	-1.4	0	30
C2(C-H2)	-0.115	35.2256	3.55	-0.7	-1.212	30
C3(C-H3)	-0.115	35.2256	3.55	0.7	-1.212	30
C4(C-H4)	-0.115	35.2256	3.55	-0.7	1.212	30
C5(C-H5)	-0.115	35.2256	3.55	0.7	1.212	30
C6(C)	-0.115	33.2127	3.5	1.4	0	30
CH3	0.115	85.47	3.8	2.91	0	30
H1	0.115	15.0967	2.42	-2.48	0	30
H2	0.115	15.0967	2.42	-1.24	-2.147	30
H3	0.115	15.0967	2.42	1.24	-2.147	30
H4	0.115	15.0967	2.42	-1.24	2.147	30
H5	0.115	15.0967	2.42	1.24	2.147	30

### Annexe 3. Angle de goutte et enveloppes de mouillabilité

L'énergie de surface d'un matériau solide est calculée à partir de « mesures d'angle de goutte », qui consistent, à l'aide d'un goniomètre, à mesurer l'angle de contact  $\theta$ . Différentes méthodes permettent ensuite de remonter à l'énergie de surface.

La méthode de D. K. Owens et R. C. Wendt (OWRK) [206] est celle retenue pour cette étude. Il s'agit d'une résolution géométrique qui permet d'obtenir directement les composantes polaires et dispersives de l'énergie de surface du solide étudié. Elle nécessite l'emploi de deux liquides parfaitement connus et permet de comparer aisément des surfaces de basse énergie et des surfaces de haute énergie sous réserve d'un mouillage partiel [207]. Le modèle OWRK considère deux composantes à l'énergie de surface, à savoir dispersive et polaire, soit  $\gamma_i = \gamma_i^D + \gamma_i^P$

Ces composantes dispersive et polaire correspondent respectivement aux forces de liaison de London d'une part, et aux dipôles permanents (Debye et Keesom) et liaisons hydrogène d'autre part.

Ainsi l'énergie de surface s'exprime selon :  $\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 \left( \sqrt{\gamma_S^D + \gamma_L^D} + \sqrt{\gamma_S^P + \gamma_L^P} \right)$ .

Cette expression, combinée à l'équation d'Young-Dupré ( $\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ ), permet d'exprimer la relation entre l'énergie de surface du solide et celle du liquide sous la forme :

$$\frac{(1 + \cos(\theta))\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^D}} = \sqrt{\gamma_S^P} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_L^P}{\gamma_L^D}} + \sqrt{\gamma_S^D} \quad (\text{A3.1})$$

Cette équation A3.1. est celle d'une droite de type  $y = m \cdot x + b$  (Figure A3.1), où l'abscisse correspond aux valeurs d'énergie de surface des liquides employés, supposés connus, l'ordonnée est exprimée en fonction de l'angle de contact, et les coefficients  $m$  et  $b$  sont les propriétés du solide recherchées.

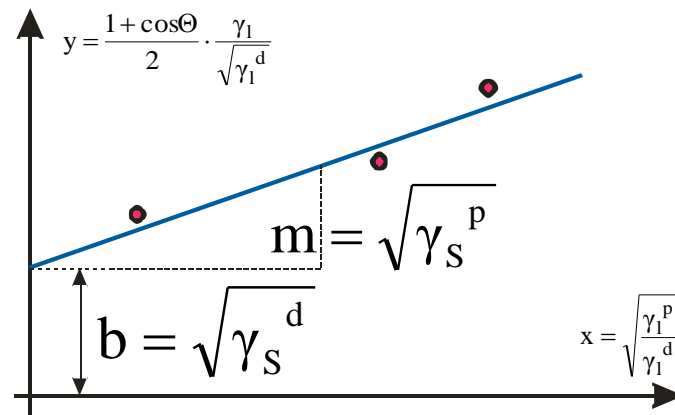


Figure A3.1. Droite tracée pour l'obtention de  $\gamma_s^p$  et  $\gamma_s^d$  selon la méthode OWRK.

L'enveloppe de mouillabilité est une représentation graphique de l'énergie de surface d'un matériau. Une fois ses composantes polaires et dispersives connues, l'équation suivante [42, 193] est utilisée pour représenter  $\gamma_L^P$  en fonction de  $\gamma_L^D$ , pour un angle  $\theta$  de  $0^\circ$  (i.e. la limite en énergie de surface pour laquelle la surface est mouillée), équation A3.2.

$$\left(\frac{(1 - \cos(\theta))}{2}\right) \gamma_L = \sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P} + \sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} \quad (\text{A3.2})$$

Cette « enveloppe » correspond donc au mouillage parfait du solide par un liquide. L'énergie de surface d'un liquide quelconque peut ensuite être placée sous forme d'un point sur le graphique, afin de déterminer s'il mouille le solide ou non.

Le calcul de l'enveloppe de mouillabilité consiste à résoudre l'équation (A3.2), où  $\theta$  est fixé à  $0^\circ$ , pour tout  $D$ . Le calcul des racines de cette équation pour un intervalle de valeurs de  $D$  est effectué par un code Scilab® (ci-dessous). On obtient alors, en plaçant les racines physiquement valables (réelles et positives) sur un graphique  $\gamma_L^P = f(\gamma_L^D)$ , l'enveloppe de mouillabilité recherchée.

Code Scilab pour la représentation de l'enveloppe de mouillabilité :

```
gSp = 20; // Energie de surface polaire (solide)
gSd = 30; // Energie de surface dispersive (solide)
gLd = zeros(1,1000); // Energie de surface dispersive (solvant)
racines = zeros(2,1000); // Solutions
gLp = poly(0,"gLp");

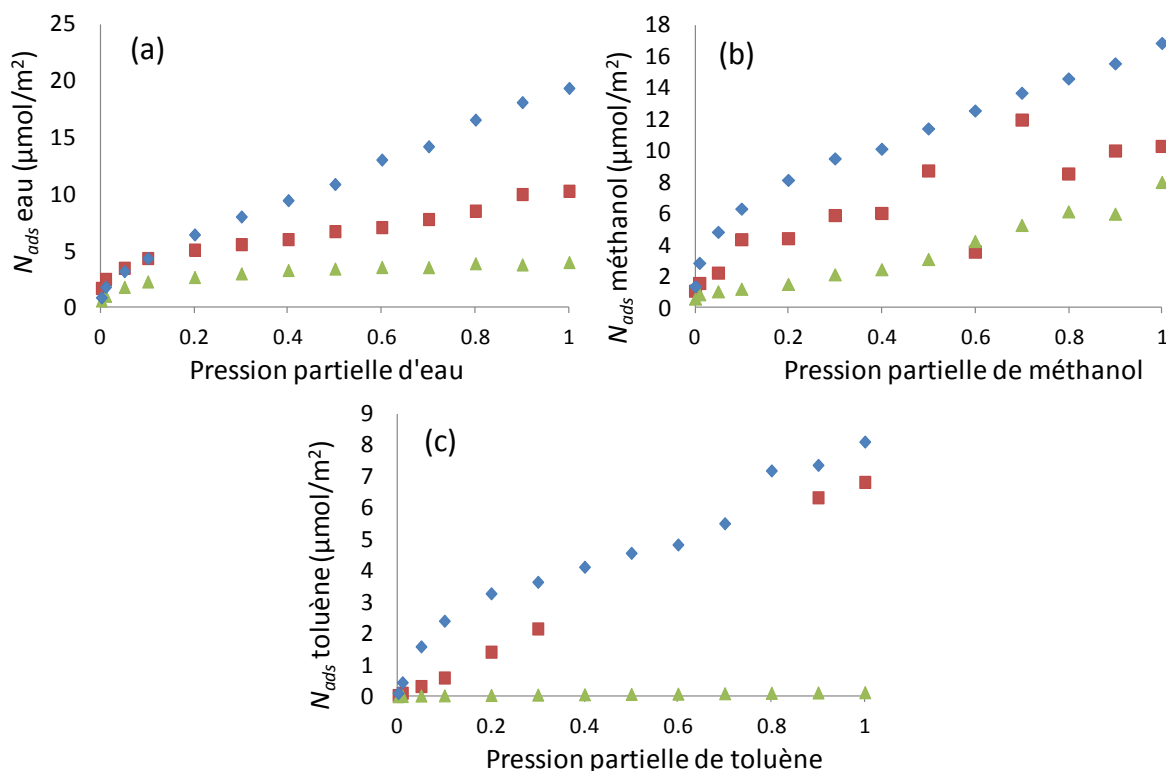
for i=1:1000 //Boucle de calcul
    gLd(i)=i/10;
    p=gLp^2-(2*(sqrt(gSd*gLd(i))-
gLd(i))+gSp)*gLp+(sqrt(gSd*gLd(i))-gLd(i))^2;
    racines(:,i)=roots(p);
end

plot(gLd(:),racines(1,:)) //Affichage
plot(gLd(:),racines(2,:))
```

## Annexe 4. Expériences numériques d'adsorption dans les micropores

L'effet du rayon de courbure a été étudié par la modélisation de pores cylindriques. Trois tailles de pores sont modélisées pour chaque composition de surface ( $\text{SiOH}$ ,  $\text{SiCH}_3$  et  $\text{SiCF}_3$ ) et pour chaque adsorbat (eau, méthanol et toluène).

Pour les pores les plus grands (mésopores de diamètre 4,8 nm), les isothermes d'adsorption d'eau, de méthanol et de toluène (Figure VIII.4.1) montrent des comportements similaires, à basse pression partielle, à ceux obtenus sur des surfaces planes. La courbure à  $P/P_0 < 0,1$  est un bon indicateur de l'affinité de la sonde pour la surface.



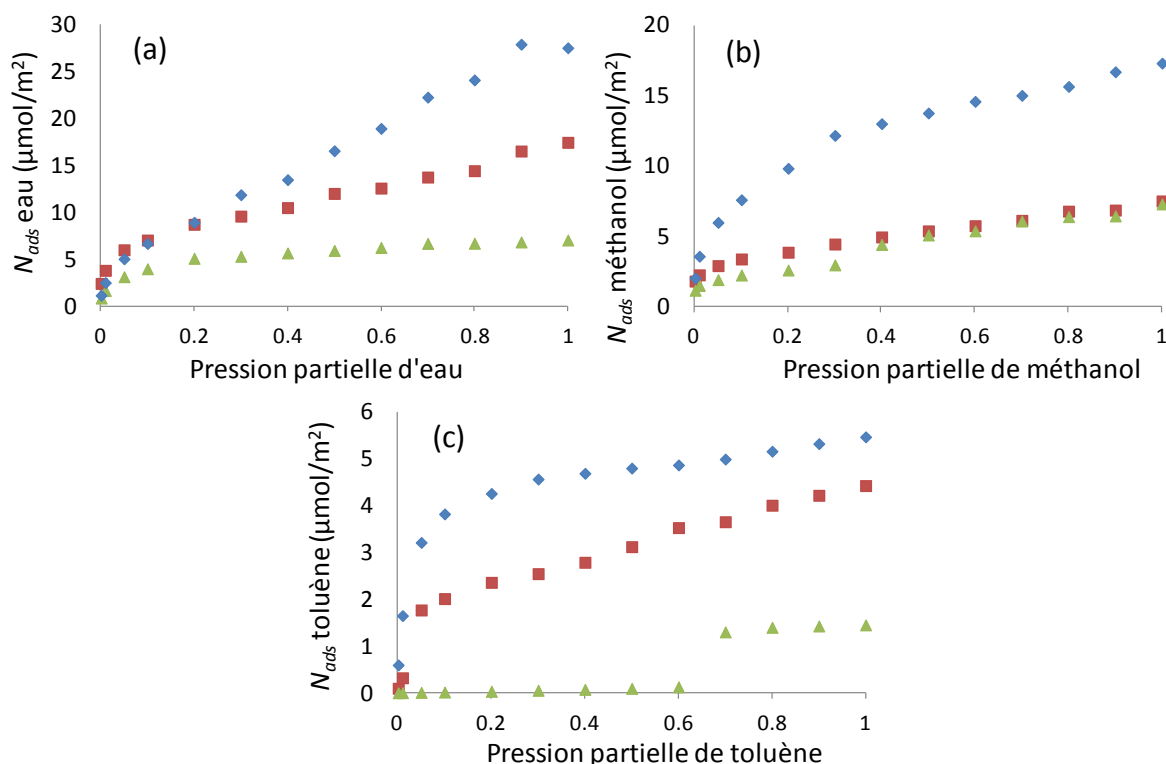
**Figure VIII.4.1.** Isothermes d'adsorption (a) d'eau, (b) de méthanol et (c) de toluène dans des pores de diamètres 4,8 nm pour la silice hydroxylée (losanges bleus), méthylée (carrés rouges) et trifluorométhylée (triangles verts).

Pour l'eau, on constate que cette affinité est élevée pour le pore de type  $\text{SiOH}$  et pour le pore  $\text{SiCH}_3$ . L'affinité est la plus faible pour le pore  $\text{SiCF}_3$ , mais les premières valeurs de chaleur isostérique d'adsorption sont équivalentes pour les trois surfaces ( $Q_{\text{st}} \sim 65 \text{ kJ/mol/m}^2$ ). Comme dans le cas des plans, les groupements méthyle n'empêchent donc pas l'accès de quelques molécules à des sites d'adsorption très forts (siloxanes pontants), contrairement aux groupements trifluorométhyles.

Pour le méthanol, l'affinité est plus grande pour le pore  $\text{SiOH}$  que pour le pore  $\text{SiCH}_3$  comme le montre l'inflexion à basse pression partielle. Ceci est sans doute dû à l'asymétrie de la molécule de méthanol. En effet, les premières molécules peuvent être liées par liaison hydrogène à des oxygènes de ponts siloxanes, mais contrairement au cas de l'eau, les molécules suivantes ne peuvent former de liaison hydrogène avec les groupements méthyle du méthanol.



La quantité de toluène adsorbé suit la polarité des surfaces, avec une forte affinité avec le pore SiOH, et des isothermes linéaires pour le pore SiCH<sub>3</sub> et SiCF<sub>3</sub>. Pour le pore trifluorométhylé, la quantité adsorbée est nulle sur toute la gamme de pression partielle. Comme pour les surfaces planes, ces différences sont attribuées à l'accessibilité de la molécule aux sites d'adsorption favorables. En effet, les pores SiCH<sub>3</sub> et SiCF<sub>3</sub> comportent seulement des groupements peu polaires, et ce sont les oxygènes des ponts siloxanes qui permettent la nucléation de la couche adsorbée. Quand ces sites ne sont plus accessibles (du fait des groupements Si-CF<sub>3</sub>), l'adsorption ne se fait plus en-dessous de  $P_0$ .



**Figure VIII.4.2.** Isothermes d'adsorption (a) d'eau, (b) de méthanol et (c) de toluène dans des pores de diamètres 2,4 nm pour la silice hydroxylée (losanges bleus), méthylée (carrés rouges) et trifluorométhylée (triangles verts).

Des résultats très similaires sont obtenus pour les pores de diamètre 3,2 nm (non montré ici). Le cas des plus petits mésopores de diamètre 2,4 nm, par contre, montre une saturation de la quantité adsorbée sur les isothermes du méthanol et du toluène (Figure VIII.4.2).

Pour l'eau, comme pour les pores de diamètre 4,8 nm, on a une affinité identique pour la surface hydroxylée et la surface méthylée, alors que l'affinité est plus faible avec la surface trifluorométhylée. L'adsorption se poursuit aux plus hautes pressions partielles selon la polarité de la surface ( $\text{SiOH} > \text{SiCH}_3 > \text{SiCF}_3$ ). A plus haute pression partielle, l'eau continue de former des couches dans le pore SiOH, du fait de la portée des interactions avec les groupements polaires, alors que la quantité semble atteindre un palier pour les pores SiCH<sub>3</sub> et SiCF<sub>3</sub>.

La quantité de méthanol adsorbée par unité de surface est plus élevée pour le pore SiOH, et on a des quantités adsorbées semblables pour les pores SiCH<sub>3</sub> et SiCF<sub>3</sub>. On n'observe pas de remplissage correspondant à la taille des pores, la plus grande partie des molécules étant adsorbées pour  $P/P_0 < 0,2$ . Dans le cas de la surface SiCF<sub>3</sub>, on observe une légère marche qui correspond au remplissage du

pore pour une pression partielle de 0,4. Ceci indique que la pression de remplissage des pores dépend directement de l'affinité sonde-surface.

Finalement, l'adsorption de toluène montre des comportements très différents selon les groupements de surface. En particulier, l'adsorption a lieu à très basse pression partielle ( $P/P_0 \sim 0,01$ ) pour la silice SiOH, alors que pour la surface méthylée, cette pression partielle est plus élevée ( $P/P_0 \sim 0,05$ ). Dans le cas de la surface trifluorométhylée, l'adsorption dans le pore a lieu autour de ( $P/P_0 \sim 0,6$ ), ce qui indique qu'il faut effectivement tenir compte de la nature chimique de la surface pour l'extraction des tailles de pores à partir d'un isotherme d'adsorption.

Ces modélisations moléculaires de pores permettent de mettre en évidence le rôle du rayon de courbure sur la pression partielle de remplissage des pores. Dans le pore trifluorométhylé de diamètre 4,8 nm, aucune adsorption de toluène n'est observée. Pour le pore de 2,4 nm, par contre, le rayon de courbure est plus faible et le confinement des molécules de toluène augmente. Ainsi les interactions augmentent, et des agrégats de molécules peuvent être adsorbés.



## **Impact des traitements plasma et des chimies de nettoyage sur un diélectrique low- $k$ poreux utilisé dans les interconnexions.**

### **Résumé :**

Nous présentons dans ce travail l'impact du procédé de fabrication d'un circuit intégré (nœud technologique 28 nm) sur le matériau diélectrique poreux utilisé pour isoler les interconnexions des transistors. Notre étude est en particulier axée sur la diffusion d'espèces (chimies de nettoyage, eau/humidité, molécules de gaz) dans le réseau poreux. Pour décorréler les effets "chimiques" d'affinité entre la surface et les molécules considérées et "physiques" de taille des pores, plusieurs techniques de caractérisation complémentaires sont utilisées. Les modifications chimiques sont d'abord caractérisées en surface par XPS et angle de goutte. Le FTIR est ensuite utilisé pour sonder l'épaisseur de la couche et le ToF-SIMS pour obtenir un profil en profondeur des modifications. L'analyse structurale microstructure par RMN du solide permet de mettre en évidence les variations de la réticulation du squelette silicique. La porosimétrie par EP, PALS et GISAXS révèle des incohérences entre ces techniques reposant sur l'adsorption de gaz d'une part, et la diffusion de rayons X et l'annihilation de positrons d'autre part. La modélisation numérique des isothermes d'adsorption de gaz nous permet de tenir compte des interactions sonde-surface et de réconcilier les résultats. Ainsi nous mesurons une augmentation de la taille des pores par les plasmas de gravure, et une diminution de taille des pores après nettoyage HF, qui correspondent aux modifications chimiques en termes de tailles des groupements. Finalement, ces moyens de caractérisation montrent que des traitements de silylation peuvent restaurer efficacement les propriétés diélectriques et physico-chimiques des matériaux low- $k$ .

**Mots clés :** diélectrique organosilicié ; microporosité ; post-traitements ; restauration ; adsorption ; modélisation moléculaire ; positrons

## **Impact of plasma treatments and cleaning chemistries on a porous low- $k$ dielectric used for interconnects.**

### **Summary:**

We report in this work the impact of the manufacturing process of an integrated circuit (28 nm technology node) on the porous dielectric material used to isolate the interconnections of the transistors. Our study focuses in particular on the diffusion of species (cleaning chemistries, water/moisture, gas molecules) in the porous network. To decorrelate "chemical" effects of affinity between the molecules and the surface and "physical" effects due to pore size, several complementary techniques are used for further characterization. Chemical changes are first characterized at the surface by XPS and drop contact angle. FTIR is then used to probe the whole thickness of the layer and the ToF-SIMS to obtain a depth profiled characterization. A structural analysis by solid-state NMR enables to highlight the changes in cross-linking of the silicon skeleton. A porosimetric study by EP, PALS and GISAXS reveals inconsistencies between these techniques based on the adsorption of gases on the one hand, and X-ray scattering and positron annihilation of the other. Numerical modelling of gas adsorption isotherms enables us to consider interactions probe surface and reconcile the results. Thus we measured an increase of the pore size by plasma etching, and a decrease in pore size after HF cleaning, which correspond to the characterized chemical changes in terms of size of the functional groups. Finally, these characterization techniques show that silylation treatments can effectively restore the dielectric and physico-chemical properties of low- $k$  materials.

**Keywords:** organosilica dielectric; microporosity; post-treatments; restoration; adsorption; molecular simulation; positrons.